

**UNTERSUCHUNGEN ZUR KOLLOIDCHEMIE
POLYMERSTABILISierter MONTMORILLONIT-
DISPERSIONEN
UND ZUM
ADSORPTIONSVERHALTEN VON TENSIDEN
AN MINERALEN ERDÖLFÜHRENDER SCHICHTEN
MIT POLYALKYLENOXIDADDUKTEN ALS
MODELLSUBSTANZEN**

Werner Kraus

Disbui. München

1988



**UNTERSUCHUNGEN ZUR KOLLOIDCHEMIE
POLYMERSTABILISierter MONTMORILLONIT-DISPERSIONEN
UND ZUM ADSORPTIONSVERHALTEN VON TENSIDEN
AN MINERALEN ERDÖLFÜHRENDER SCHICHTEN
MIT POLYALKYLENOXIDADDUKTEN ALS MODELLSUBSTANZEN**

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Werner Kraus
aus
Marktoberdorf

der Fakultät eingereicht am 6.9.1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß
2. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Hartl

Tag der mündlichen Prüfung: 11.11.1988

**für Leonore und Johannes
und meine Eltern**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1984 bis Mai 1988 am Institut für anorganische Chemie der Universität München unter der Anleitung von

Prof. Dr. Armin Weiß

durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer danke ich sehr herzlich für die wertvollen Anregungen und die großzügige finanzielle Unterstützung.

Fr. Monika Ruf und Fr. Angela Mosandl danke ich für zahlreiche Messungen. Mein besonderer Dank gilt Fr. Renate Viehbeck für die engagierte Mitarbeit bei den durchgeführten Synthesen. Fr. Gudrun Göring danke ich für die gewissenhafte Durchführung zahlreicher HPLC-Analysen. Weiterhin danke ich allen Damen und Herren, die im Rahmen ihrer Forschungspraktika zu dieser Arbeit beitrugen.

Herrn Dipl. Chem. Christian Leyh danke ich für die Überlassung von Graphikprogrammen und die Darstellung von Formelzeichnungen. Dank gebührt auch allen Mitgliedern des Arbeitskreises, die durch ihre Kollegialität und stete Hilfsbereitschaft zu einem angenehmen Arbeitsklima beitrugen.

INHALTSVERZEICHNIS

A. Inhaltsübersicht	1
B. Einleitung und Problemstellung	10
1. Stabilität disperser Systeme	10
1.1. Dispersionskräfte	11
1.2. Elektrostatische Wechselwirkungen	13
1.3. Gesamtbetrachtung elektrostatisch stabilisierter Systeme	15
1.4. Sterische Stabilisierung	20
1.4.1. Struktur der Adsorbatschicht	23
1.4.2. Einfluß der Adsorbatstruktur auf die Dispersionsstabilität	30
1.5. Auswahl geeigneter Modellsysteme	33
2. Tensidadsorption und tertiäre Erdölförderung	36
C. Untersuchungen zur Kolloidchemie polymerstabilisierter Montmorillonit-dispersionen	38
I. Materialien und Methoden	38
1. Schichtsilicate	38
1.1. Struktur glimmerartiger Schichtsilicate	38
1.2. Verwendete Montmorillonite	43
1.3. Darstellung homoionischer Montmorillonite	44
2. Polyalkylenoxiderivate	46
2.1. Allgemeines	46
2.2. Polyglykoletherderivate mit endständiger Pyridiniumgruppe	50
2.2.1. Synthese	50
2.2.1.1. Reinigung der Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel	51
2.2.1.2. Durchführung der Mesylierung	52
2.2.1.3. Durchführung der Quaternisierung	53
2.2.2. Charakterisierung der erhaltenen Pyridiniumverbindungen	56
2.2.2.1. Elementaranalysen	56
2.2.2.2. ^1H -Kernresonanzspektroskopie	58
2.2.2.3. UV-Spektroskopie	60

2.3. Tenside vom Lutensoltyp	63
2.3.1. Beschreibung der Tenside	63
2.3.2. Quaternisierung der Lutensolderivate	65
2.4. Weitere Aminaddukte	66
2.4.1. Beschreibung der Addukte	66
2.4.2. Quaternisierung der Addukte	67
II. Durchgeführte Untersuchungen und Ergebnisse	
1. Eintauschisothermen	58
1.1. Durchführung der Versuche	58
1.2. Ergebnisse	70
2. Weitere Experimente zum Kationenaustausch	78
3. Röntgenuntersuchungen	81
3.1. Messungen an maximal belegten Montmorillonitpräparaten	82
3.1.1. Trocknungsverhalten der Präparate	82
3.1.2. Versuche zum Quellungsverhalten	90
3.1.2.1. Quellung $\text{Me}(\text{EO})_3\text{Py}^+$ -belegter Präparate	90
3.1.2.2. Quellung $\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{Py}^+$ -belegter Präparate	93
3.1.2.3. Quellung $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{Py}^+$ -belegter Präparate	95
3.1.2.4. Weitere Quellungsversuche	99
3.2. Röntgendiagramme und Eintauschgrad	108
3.2.1. Eintausch von $\text{Me}(\text{EO})_3\text{Py}^+$ -Ionen	108
3.2.2. Eintausch von $\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{Py}^+$ -Ionen	116
3.2.3. Eintausch von $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{Py}^+$ -Ionen	119
3.2.4. Eintausch von $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{Py}^+$ -Ionen	123
3.2.5. Eintauschgrad und Reflexbreite	126
3.3. Berechnungen zum Molekülvolumen	129
3.4. Strukturveränderungen im Schichtzwischenraum	136
3.4.1. Alterung von $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{Py}^+$ -belegten Präparaten	136
3.4.2. Strukturveränderungen durch Quellungs-/Entquellungszyklen	139
3.5. Zusammenfassung der Röntgendaten	144
4. Berechnungen zum Verhältnis Metallkation/Ethersauerstoffatome nach dem Eintausch von Polyetherkationen	146
5. Zusammenfassung der Überlegungen zur Komplexbildung von kationischen Polyetherderivaten mit anorganischen Kationen im Schichtzwischenraum	154

6. Untersuchungen zur Dispersionsstabilität	156
6.1. Bestimmung der kritischen Koagulationskonzentration	156
6.1.1. Durchführung der Messungen	156
6.1.2. Flockungskonzentrationen von reinem Natriummontmorillonit	157
6.1.3. Polyglykoetherderivate mit endständiger Pyridiniumgruppe	160
6.1.4. Polymerkationen vom Lutensoltyp	163
6.1.4.1. Stabilisierung mit quartärem Lutensol ED 370	172
6.1.4.2. Stabilisierung mit weiteren quartären Lutensoderivaten	181
6.2. Flockung lutensolstabilisierter Dispersionen durch Temperaturerhöhung	184
 D. Untersuchungen zur Adsorption von Tensiden an Mineralen erdölführender Schichten	 188
 I. Materialien und Methoden	 190
1. Verwendete Minerale	190
1.1. Beschreibung der Minerale	190
1.2. Bestimmung der Mineraloberflächen	193
2. Verwendete Tenside	200
3. Analysenverfahren	201
3.1. UV-Absorption	202
3.2. Zweiphasentitration	204
3.3. HPLC	205
4. Durchführung der Adsorptionsversuche	209
 II. Ergebnisse	 210
1. Adsorption von nichtionischem Tensid	210
1.1. Adsorption bei Raumtemperatur	210
1.2. Adsorption aus Modellsalzlösungen	217
1.3. Adsorption bei 60 und 90 Grad Celsius	219



2. Adsorption von Alkylphenolpolyglykolethersulfonaten	225
2.1. Adsorption bei Raumtemperatur	228
2.2. Adsorption von aufgereinigten Alkylphenolpolyglykolether- sulfonaten des Arkopal- und Sapogenattyps	239
2.3. Adsorption aus Modellsalzlösungen	250
2.4. Adsorption bei 60 und 90 Grad Celsius	253
2.5. Adsorption von nicht aufgereinigten Sulfonaten des Sapogenattyps	257
E. Literaturverzeichnis	259
F. Anhang	

A. INHALTSÜBERSICHT

Die Stabilität von Dispersionen spielt in vielen technischen Bereichen eine große Rolle. Nach dem Stand der Literatur stehen für die Stabilisierung folgende Möglichkeiten zur Auswahl:

1. Stabilisierung durch elektrostatische Wechselwirkungen (Doppelschicht-abstoßung)
2. sterische bzw. entropische Stabilisierung durch Adsorption von Polymeren
3. Kombination von elektrostatischer und entropischer Stabilisierung.

In Dispersionsmitteln mit relativ niedriger Dielektrizitätskonstante ist die Darstellung eines stabilen kolloidalen Systems nur durch Anwendung der zweiten (eventuell auch dritten) Möglichkeit realisierbar.

Zum Verständnis der entropischen Stabilisierung müssen bestimmte Annahmen zur Struktur der Adsorbatschicht getroffen werden. In neuerer Zeit wird hierzu häufig von einem Modell ausgegangen, bei dem keine vollständige Spreitung auf der Oberfläche erfolgt, sondern neben trains auch in die Lösung hereinragende loops und tails auftreten.

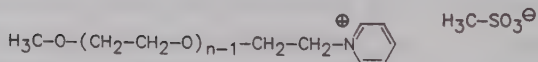
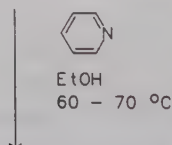
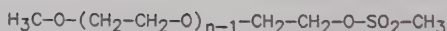
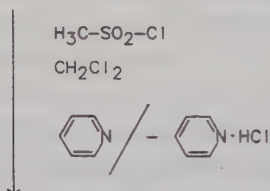
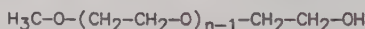
Es ist bis heute nicht sichergestellt, ob tails oder loops den überwiegenden Anteil zur Stabilisierung liefern. Die Hauptschwierigkeit bei Untersuchungen zu dieser Problematik besteht darin, definierte Adsorbatstrukturen zu erzeugen, die entweder nur loops und trains oder nur tails und trains enthalten.

Eindeutige Strukturen sollten sich beispielsweise bei der Verwendung geeigneter Blockpolymerer (je nach Polymer bevorzugt loop/train- oder tail/train-Strukturen) oder von aufgepfropften Federpolymeren (bevorzugt tail/train-Struktur) ergeben. Die Deutung von Versuchen mit technischen Polymersystemen ist allerdings häufig durch schwierige Charakterisierung und Uneinheitlichkeiten der Polymeren erschwert.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zum Problem der stabilisierenden Wirkung einer tail/train-Adsorbatstruktur einen Beitrag zu erarbeiten. Hierzu mußten zunächst geeignete Modellsysteme ausgewählt werden.

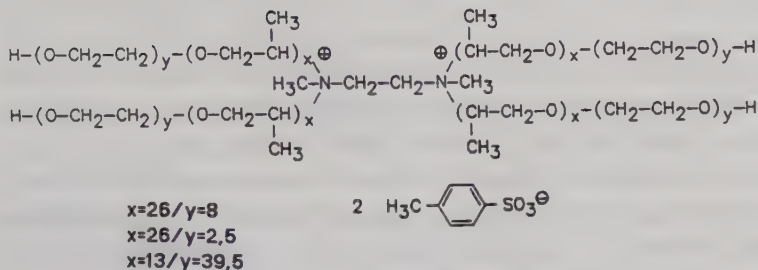
Um eine möglichst große Wechselwirkung Festkörper-Polymer zu erhalten, wurde mit ionischen Systemen gearbeitet. Als Festkörperkomponente wurden homoionisch belegte Montmorillonite mit negativer Schicht-Überschußladung verwendet. Bei der Reaktion mit geeigneten langkettigen Verbindungen mit einer endständigen kationischen Gruppe sollte die Ausbildung einer tail/train-Struktur zu erwarten sein. Da bevorzugt in wässrigen Systemen gearbeitet werden sollte, wurden hierzu kationisch modifizierte Polyalkylenoxiderivate eingesetzt. Zur Synthese geeigneter Verbindungen wurden zwei Wege beschrieben:

- Darstellung von Polyether-Pyridiniumsalzen aus Polyethylenglykolmonomethylethern durch Umsetzung mit Mesylchlorid und anschließende Umfunktionalisierung mit Pyridin nach dem folgenden Reaktionsschema:



Es wurden Polyether-Pyridiniumsalze mit einem mittleren Ethylenoxidanteil von 3, 7,5 und 16,5 EO-Einheiten pro Molekül mit nahezu 100%iger Reinheit dargestellt.

- Quaternisierung von geeigneten technischen Amin-Alkoxyaten, hauptsächlich wurden hier Tenside vom sogenannten "Lutensol"-Typ (Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymere auf der Basis von Ethylendiamin) eingesetzt. Die folgenden Verbindungen wurden hergestellt:



Im Einzelnen wurden die folgenden Erfahrungen gesammelt und Ergebnisse erzielt:

1. Bei der Bestimmung der Eintauchisothermen von Polyether-Pyridiniumsalzen mit einem mittleren EO-Anteil von 3, 7,5, 12 und 16,5 Monomereinheiten pro Kation hing die maximal eintauschbare Polymermenge stark von der Molmasse der verwendeten Polyether-Pyridiniumsalze ab. Mit zunehmender Molmasse verringerte sich die maximal eingetauchte Menge. Ein quantitativer Austausch konnte in keinem Fall erreicht werden.

2. Eine Erhöhung des maximal erreichbaren Austauschgrades konnte auch durch Zugabe eines starken Komplexbildners (z.B. Titriplex IV) zur Erniedrigung der Aktivität der ausgetauschten anorganischen Kationen (Calcium-, Zinkionen) in der Gleichgewichtslösung nicht erreicht werden.

3. Feuchte, maximal mit kationischen Polyethylenglykoletherderivaten belegte Montmorillonitpräparate wiesen sehr hohe Schichtabstände ($> 90 \text{ \AA}$) auf. Sie bildeten gallertartige sehr viskose Massen mit einem hohen Lösungsmittelanteil, so daß röntgenographische Untersuchungen drastisch erschwert waren.

4. Getrocknete maximal mit Polyether-Pyridiniumsalzen belegte Präparate wiesen in der Regel Schichtabstände zwischen 14 und 15 bzw. 17 und 18 Å auf. Diese Abstände lassen sich befriedigend durch die Annahme von flachliegenden "Polymer"-Einfach- bzw. Doppelschichten im Schichtzwischenraum deuten. Neben diesen Interferenzen traten in fast allen Fällen noch breite intensitätsschwache Reflexe im 2 θ -Bereich zwischen ca. 2 und 3,5 Grad (d = ca. 25 bis 45 Å) auf.

5. Die Schichtabstände der getrockneten Proben aus der Bestimmung der Eintauchisothermen stiegen mit zunehmender eingetauschter Menge an; ein maximaler Abstand von ca. 18 Å wurde hierbei nicht überschritten (nur scharfe und intensive Reflexe berücksichtigt, s.o.). Die Halbwertsbreiten der Reflexe waren hierbei bei Schichtabständen von ca. 13,8 bzw. 17,5 Å minimal. Dies deutet wiederum auf bevorzugte Schichtabstände hin, die durch Einfach- bzw. Doppelschichten gedeutet werden können.

6. Die Eigenschaften der mit kationischen Polyethylenglykoetherderivaten belegten Präparate wurden durch die Trocknung irreversibel verändert. Die getrockneten Proben wiesen gegenüber den feuchten Präparaten einen deutlich hydrophoberen Charakter auf. Mit Wasser konnte in der Regel keine Quellung mehr erzielt werden. Eine Schichtaufweitung wurde mit polaren organischen Verbindungen mit guten Solvationseigenschaften für Kationen beobachtet (z.B. Acetonitril, Dimethylsulfoxid, N-Methylformamid)

7. Die Ergebnisse werden leichter verständlich, wenn man annimmt, daß im Schichtzwischenraum relativ stabile Komplexe vorliegen. Für eine Beteiligung der Sauerstoffatome der Silicatschicht an der Komplexbildung sprechen die relativ kleinen Schichtabstände der getrockneten Proben.

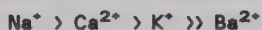
9. Mit Polyether-Pyridiniumsalzen stabilisierte Montmorillonitdispersionen wiesen kritische Koagulationskonzentrationen auf, die größenordnungsmäßig auch für reinen Natriummontmorillonit beobachtet wurden. Eine erhöhte Stabilisierung konnte mit diesen Polyetherderivaten nicht erzielt werden.

10. Mit quartären Lutensolderivaten konnten außerordentlich stabile Montmorillonitdispersionen hergestellt werden. Die Stabilität der Dispersionen nahm hierbei mit steigendem Polymerüberschuß zu.

11. Zur Deutung der mit zunehmendem Polymerüberschuß steigenden Stabilität der Dispersionen könnte davon ausgegangen werden, daß zunächst die negativen Ladungen der Silicatschicht kompensiert werden, deren räumlicher Abstand dem Abstand der beiden kationischen Haftstellen im Lutensolmolekül entspricht. Bei einer weiteren Anlagerung von Polymermolekülen erscheint die Ausbildung einer bilayerartigen Adsorbatstruktur am wahrscheinlichsten.

12. Die kritischen Koagulationskonzentrationen hingen stark von der Art des zugegebenen Elektrolyten ab. Es waren sowohl deutliche Kationen- als auch Anioneneffekte festzustellen.

13. Die kritischen Koagulationskonzentrationen sanken für die Chloridsalze der verwendeten Elektrolyte in der Reihenfolge



deutlich ab. Im Extremfall wurden Selektivitäten von Natrium- zu Bariumionen von mehr als 1000 zu 1 ermittelt.

14. Die kritischen Koagulationskonzentrationen von mit quartären Lutensolderivaten stabilisierten Dispersionen sanken für die Natriumsalze in der Reihenfolge



ab. Für Fluoride wurden bei sehr hohen Polymerüberschüssen Koagulationskonzentrationen zwischen denen von Chloriden und Nitraten ermittelt; bei geringeren Polymerkonzentrationen lagen die gefundenen Koagulationskonzentrationen über denen der entsprechenden Chloride.

15. Zur Deutung der ermittelten kritischen Koagulationskonzentrationen müssen die Wechselwirkungen zwischen Elektrolyt und Polyglykoletherkette sowie zwischen Elektrolyt und Silicatschicht berücksichtigt werden. Die kritischen Koagulationskonzentrationen von Chloridsalzen nehmen mit zunehmender Fähigkeit der Polyetherketten, Komplexe mit diesen Kationen zu bilden, deutlich ab (siehe Punkt 13.). Durch die Ausbildung von Komplexen wird möglicherweise die Affinität der Polyetherketten zur Silicatoberfläche drastisch erhöht, darauf deuten auch die ermittelten niedrigen Schichtabstände hin. Im Falle von Bariumionen kommt die starke Wechselwirkung des Elektrolyten mit der Silicatschicht hinzu und verstärkt diesen Effekt.

Im Falle von Anionen war bei nicht zu großen Polymerüberschüssen ein gegenteiliger Effekt festzustellen. Möglicherweise liegt hier eine Komplexbildung von Ionenpaaren vor, welche die oben beschriebenen Kationeffekte teilweise kompensiert. Bei hohen Polymerüberschüssen und dementsprechend hohen Packungsdichten in einer bilayerähnlichen Adsorbatstruktur könnte eine "Ionenpaar-Komplexierung" durch eine Längenkompression der Polyetherhelices und Ausbildung relativ starrer Komplexmoleküle eine Destabilisierung dieser Struktur und daher niedrigere Koagulationskonzentrationen bewirken.

16. Mit quartärem Lutensol ED 610 und 620 stabilisierte Montmorillonitdispersionen ließen sich durch Temperaturerhöhung ausflocken. Das Verhalten dieser Dispersionen entsprach dem Verhalten reiner Lutensollösungen bei Erwärmung oberhalb des sogenannten Trübungspunktes, das System teilte sich in eine polymerreiche Phase, die auch das Mineral enthielt, sowie in eine polymerarme Lösung. Die Flockung war in diesem Fall reversibel.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde das Adsorptionsverhalten von nichtionischen Tensiden vom Typ Arkopal[®] (Nonylphenolpolyglykoletherderivate) bzw. Sapogenat[®] (Tributylphenolpolyglykoletherderivate) und aus diesen Tensiden hergestellten anionischen Sulfonaten an Mineralen erdölführender Schichten in Abhängigkeit von Temperatur und Elektrolytgehalt untersucht. Die Alkylphenolpolyglykolethersulfonate enthielten grundsätzlich nichtionisches Ausgangstensid in vom Aufreinigungsgrad abhängigen Mengen. Als Modellminerale wurden die

Carbonate Kalkspat und Dolomit, die Feldspäte Anorthit und Kalifeldspat, Quarz, Kaolinit und Montmorillonit ausgewählt. Diese Arbeiten erfolgten im Hinblick auf die tertiäre Erdölförderung. Die hier eingesetzten Tenside erschienen wegen ihrer guten Wasserlöslichkeit und der Elektrolyt- und Temperaturstabilität für Tensidflutprozesse besonders geeignet. Eine wirtschaftliche Nutzung der Tensidverbindungen wird entscheidend vom Adsorptionsverhalten der Verbindungen am Gestein der Lagerstätte abhängen. Es wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

17. Adsorption von nichtionischem Alkylphenolpolyglykolether vom Typ Arkopal M130

a) Die bei Adsorption bei Raumtemperatur aus Lösungen in bidestilliertem Wasser erhaltenen Isothermen liessen sich nur in Ausnahmefällen durch einfache Isothermenformen (Langmuir- bzw. Freundlich-Typ) beschreiben. Die Plateauwerte der Isothermen stiegen, bezogen auf die Mineralmenge in Gramm, in der Reihenfolge

Dolomit < Kalifeldspat < Quarz < Kalkspat < Anorthit < Kaolinit

bzw. bezogen auf die spezifischen Oberflächen der Minerale in der Reihenfolge

Kaolinit = Quarz < Anorthit < Kalkspat < Kalifeldspat << Dolomit.

b) Bei Temperaturerhöhung auf 60 Grad Celsius veränderten sich die Plateauwerte der Isothermen an den Mineralen Anorthit, Kalifeldspat und Kalkspat nur geringfügig. An Quarz verringerte sich die maximal adsorbierte Menge drastisch, an Dolomit wurde der Plateauwert der Isotherme stark erhöht. Temperaturerhöhung auf 90 Grad Celsius bewirkte an den Mineralen Kalkspat und Dolomit eine starke Erhöhung der Adsorption.

c) Bei Adsorption aus DGMK-Modellsalzlösungen (Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie e. V.; das Modellsalz enthält 95,0% NaCl, 3,0% CaCl₂, 1,75% MgCl₂ und 0,25% Na₂SO₄) verliefen die erhaltenen

Isothermen grundsätzlich steiler als bei bidestilliertem Wasser als Lösungsmittel. Der Plateauwert veränderte sich bei Adsorption an Dolomit praktisch nicht, Kalkspat und Kalifeldspat zeigten eine geringe Erhöhung der maximal adsorbierten Tensidmenge. An Anorthit und Quarz wurde mit steigendem Elektrolytgehalt deutlich mehr Tensid adsorbiert.

18. Adsorption von Alkylpolyglykolethersulfonaten

a) Bei Adsorption bei Raumtemperatur aus bidestilliertem Wasser wurde das nichtionische Tensid grundsätzlich an allen Mineralen auf der Festkörperoberfläche angereichert; diese Anreicherung war an den Carbonatmineralen weniger stark ausgeprägt als an den Feldspäten und an Quarz. Die Plateauwerte der Gesamttensid-Adsorptionsisothermen stiegen, bezogen auf die Mineralmenge in Gramm, in der Reihenfolge

Quarz < Anorthit < Dolomit < Kalkspat < Kaolinit

bzw. bezogen auf die spezifischen Oberflächen der Minerale in der Reihenfolge

Kalkspat = Dolomit < Kaolinit < Quarz << Anorthit

b) Temperaturerhöhungen hatten auf die Gesamttensidadsorption an Kalkspat und Anorthit nur geringen Einfluß. An Kaolinit nahm die maximal adsorbierte Menge mit steigender Temperatur erwartungsgemäß ab. An Quarz und vor allem an Dolomit wurde bei hohen Temperaturen wesentlich mehr adsorbiert. Dies könnte mit der Abnahme der Hydrophilie der Ethylenoxidgruppen bei höheren Temperaturen zusammenhängen. Es konnte aber nicht sicher ausgeschlossen werden, daß hierbei Störungen durch nicht detektierte Verunreinigungen auftreten.

c) Bei Erhöhung der Elektrolytkonzentration an DGMK-Modellsalz verliefen die Isothermen für die Gesamttensidadsorption an allen Mineralen deutlich steiler. An Quarz, Anorthit und Kaolinit wurde mit steigender Salzkonzentration deutlich mehr adsorbiert, an den beiden Carbonaten waren nur geringe Einflüsse festzustellen.

d) Versuche mit aufgereinigten Tensiden der Arkopalreihe machten deutlich, wie empfindlich sich in technischen Produkten Verunreinigungen auswirken können und wie schwierig es ist, verallgemeinerungsfähige Aussagen mit solchen Produkten herzuleiten. Als gesichertes Ergebnis läßt sich feststellen, daß eine Verringerung der EO-Kette von im Mittel 13 auf 9 Ethylenoxideinheiten an den Mineralen Quarz und Anorthit eine stark erhöhte Adsorption bewirkt. An Kaolinit und Montmorillonit waren nur geringfügige Änderungen der Plateauwerte feststellbar.

B. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

1. STABILITÄT DISPERSER SYSTEME

Als Dispersionen im engen Sinn bezeichnet man eine Verteilung fester kolloidaler Teilchen in einem flüssigen Dispersionsmittel. Das Dispersionsmittel selbst ist dabei immer kohärent, die dispergierten Teilchen dagegen können entweder

- als diskrete kinetisch selbständige Partikel auftreten,

- durch Aggregation zu größeren Partikeln flocken (Teilchenaggregate) oder
- zu zusammenhängenden Gerüsten mit großen Hohlräumen aggregiert sein.

Im Falle der frei beweglichen Teilchen spricht man von einem Sol, nach der Gerüstbildung wird das System als Gel bezeichnet. Beispiele für reversible Sol-Gel-Umwandlungen stellen thixotrope Systeme dar.

Die dispergierten Teilchen haben in der Regel kolloidale Dimensionen, d.h. ihre Durchmesser liegen zwischen 1 und 1000 nm. Bei dieser Teilchengröße ist das Verhältnis der Atome in der Teilchenoberfläche zur Gesamtatomzahl relativ groß. In der Oberfläche haben die Atome aber eine andere Umgebung als im Inneren der Teilchen, daher können die Oberflächeneigenschaften für das Gesamtverhalten entscheidend werden. Dementsprechend ist die Kolloidchemie direkt mit der Grenzflächenchemie verknüpft. Gelegentlich bezieht man in die Betrachtung aber auch Systeme mit ein, bei denen die dispergierten Teilchen größer als 1000 nm sind. Zur Abgrenzung spricht man in diesen Fällen aber auch von Suspensionen. Eine scharfe Grenze in der Teilchengröße läßt sich allerdings nicht angeben.

Auf die dispergierten Teilchen wirken verschiedene Kräfte ein. An erster Stelle ist die Schwerkraft zu nennen, welche zu einer Sedimentation der dispergierten Teilchen führen kann. Da hier die Teilchenmasse eine entscheidende Rolle spielt, wird bei Dispersionen mit groben Teilchen (Suspensionen) dieser Einfluß mit steigender Teilchenmasse (-größe bzw. -dichte) größer werden. Eine zweite wirksame Größe ist die thermische Energie, die zu einer ungeordneten Bewegung der Teilchen führt (Brownsche Bewegung) und die im Rahmen dieser Bewegung auch Zusammenstöße zwischen den einzelnen Teilchen ermöglicht.

Zwischen den dispergierten Teilchen sind in allen Fällen auch Dispersionskräfte wirksam. Diese sind in aller Regel anziehend, so daß zwei Teilchen, die in Folge ihrer thermischen Bewegung aneinanderstoßen, auch aneinander haften können. In diesem Sinne würde dann zwangsläufig ein Flockungs- oder Aggregationsprozeß auftreten.

Zur Ausbildung stabiler Dispersionen müssen daher auch abstoßende Kräfte zwischen den dispergierten Teilchen wirksam sein. Zusätzlich sind natürlich auch energetische Wechselwirkungen zwischen den dispergierten Teilchen und dem Dispersionsmittel zu beachten.

Dispersionen sind sowohl in der Technik als auch im täglichen Leben von großer Bedeutung, z.B. in Anstrichfarben und Lacken, Arzneimitteldispersen, kosmetischen Lotionen, etc. [1]. Im Gegensatz zu diesen Beispielen sind technisch wichtige Dispersionen in den meisten Fällen keine Endprodukte, die direkt zum Verbraucher gelangen. Sie spielen aber während der Herstellung häufig eine entscheidende Rolle. Dabei kann für die Anwendung ausschlaggebend sein, daß das System gut beherrschbar ist. Dazu gehört unter anderem, daß die Dispersion Monate oder Jahre lagerstabil sein soll (d.h. keine Aggregation auftritt), dann aber innerhalb weniger Sekunden destabilisiert, geflockt oder koaguliert werden kann. Die Beherrschung der Dispersionsstabilität ist deshalb eine wesentliche Aufgabe der Kolloidchemie.

Für die Stabilität einer Dispersion ist ein Zusammenspiel zwischen anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen verantwortlich. Zum Verständnis müssen diese daher etwas genauer betrachtet werden.

1.1. VAN DER WAALS-KRÄFTE (DISPERSIONSKRÄFTE)

Als anziehende Wechselwirkung sind in fast allen Fällen die van der Waals-Kräfte (Dispersionskräfte) wirksam. Sind in einem System nur diese Kräfte wirksam, so führt jede Annäherung zweier Teilchen unter einen bestimmten Abstand zu einer Aggregation, es bilden sich größere Sekundäraggregate, die schließlich zu einer Sedimentation führen. Für die Reichweite der Dispersionskräfte sind Teilchenform und Teilchengröße ausschlaggebend. Die Wechselwirkung sinkt mit einem Faktor $1/r^n$ (r = Teilchenabstand). Dabei gilt für punktförmig gedachte kleine Moleküle untereinander der Faktor $1/r^6$, für die Wech-

selwirkung zwischen großen kugelförmigen Teilchen der Faktor $1/r^4$. Die Wechselwirkung zwischen einer großen Kugel und einer Platte wird durch $1/r^3$, die Wechselwirkung zwischen zwei Platten durch $1/r^2$ beschrieben.

Im Gegensatz zu molekularen Lösungen, bei denen grundsätzlich mit einem Faktor $1/r^6$ zu rechnen ist, können in dispersen Systemen mit etwas größeren Teilchen die Dispersionskräfte auch über große Abstände hinweg wirksam werden und das Gesamtsystem entscheidend beeinflussen.

Eine quantitative Beschreibung der Dispersionskräfte liefert die DLP-Theorie (Dzyaloshinskii, Lifshitz und Pitaevskii, [2]). Nach dieser Theorie werden Teilchen und Medium als Kontinuum behandelt, d.h. es wird angenommen, daß der Abstand der Teilchen so groß ist, daß diese Einschränkung zutrifft. Die Wechselwirkungsenergien werden aus den experimentell zugänglichen Polarisierbarkeiten errechnet. Hierzu müssen die Dielektrizitätskonstanten als Funktion der Frequenz ermittelt werden. Die freie Enthalpie der Wechselwirkung zwischen zwei Plättchen R und L im Abstand l, getrennt durch ein Medium m, ergibt sich zu (Parsegian, [3]):

$$\Delta G_A \approx - \frac{kT}{8 \pi l^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \left(\frac{\epsilon_R - \epsilon_m}{\epsilon_R + \epsilon_m} \right) \left(\frac{\epsilon_L - \epsilon_m}{\epsilon_L + \epsilon_m} \right) \left[(1 + r_n) e^{-r_n} \right]$$

$$r_n = 2 l \sqrt{\epsilon_m} \nu_n / c$$

$\epsilon_{R,L,m}$:	Dielektrizitätskonstante v. R, L, m
l:	Abstand der Plättchen
k:	Boltzmann-Konstante
T:	abs. Temperatur
ν :	Frequenz
c:	Lichtgeschwindigkeit

Der Term $r_n = 2 l \sqrt{\epsilon_m} \nu_n / c$ berücksichtigt die sogenannte Retardation, er gibt das Verhältnis der Laufzeit des elektrischen Signals der Frequenz ν_n durch das Medium und zurück zur Periode $1/\nu_n$ an. Für jede Frequenz stellt dieser Term einen Verlust aufgrund der endlichen Weglänge zwischen zwei Zentren dar. Die freie Enthalpie der Wechselwirkung hängt von der Differenz der Pola-

risierbarkeiten ab. Wenn die beiden Halbräume R und L identisch sind, so ist ΔG_A immer kleiner als Null und die Wechselwirkung dementsprechend anziehend. Für zwei verschiedene Halbräume ergibt sich unter der Voraussetzung $\epsilon_R < \epsilon_m < \epsilon_L$ bzw. $\epsilon_L < \epsilon_m < \epsilon_R$ ein positives ΔG_A und dementsprechend eine abstoßende Wechselwirkung.

Die für die van der Waals-Kräfte bedeutsamen Faktoren sind in der Praxis nur in sehr eingeschränktem Ausmaß beeinflussbar.

1.2. ELEKTROSTATISCHE WECHSELWIRKUNGEN

Bei kolloidalen Teilchen, die auf der Oberfläche positive oder negative Überschußladungen aufweisen, müssen auch elektrostatische Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Dies betrifft die weit überwiegende Mehrzahl aller Kolloidteilchen. Die Oberflächenladungen können entweder durch das chemische Bauprinzip bedingt sein (z.B. bei Schichtsilicaten durch isomorphen Ersatz von Silicium durch Aluminium oder z.B. freie Carboxylgruppen an einer Teilchenoberfläche) oder durch geeignete Verfahren erzeugt werden (z.B. durch Adsorption von einfachen oder komplexen Ionen).

Auch die elektrostatischen Wechselwirkungen können anziehend oder abstoßend sein. Beide Möglichkeiten spielen für die Stabilisierung bzw. Destabilisierung der kolloidalen Systeme eine wichtige Rolle, vor allem deshalb, weil sie sich im Gegensatz zu den Dispersionskräften durch relativ geringfügige Eingriffe in ein System stark verändern lassen.

Die direkte elektrostatische Anziehung zwischen entgegengesetzt geladenen dispergierten Teilchen ist in der Regel so groß, daß sich in solchen Fällen keine stabilen dispersen Systeme herstellen lassen. Durch Hinzufügen entgegengesetzt geladener Kolloidteilchen ist in allen Fällen eine Flockung (d.h. Destabilisierung) möglich (Heterokoagulation). Dieser Fall ist für die Stabilisierung daher uninteressant.

Im Folgenden sollen deshalb nur die abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkungen näher betrachtet werden.

Die Überschußladung der Teilchenoberfläche muß durch Gegenionen kompensiert werden. Diese Gegenionen bilden in Dispersionsmitteln mit einer hohen Dielektrizitätskonstante eine diffuse Doppelschicht (Gouy-Chapman-Schicht,

Abb. 1) aus. Die thermische Energie kT verhindert, daß sich die Gegenionen an der Teilchenoberfläche anlagern, obwohl sie aufgrund ihrer entgegengesetzten Ladung angezogen werden. Die thermische Energie tritt also in Konkurrenz zur elektrostatischen Anziehung. Es resultiert eine Gleichgewichtseinstellung, d.h. die Gegenionen werden in einem bestimmten Abstand von der Teilchenoberfläche gehalten.

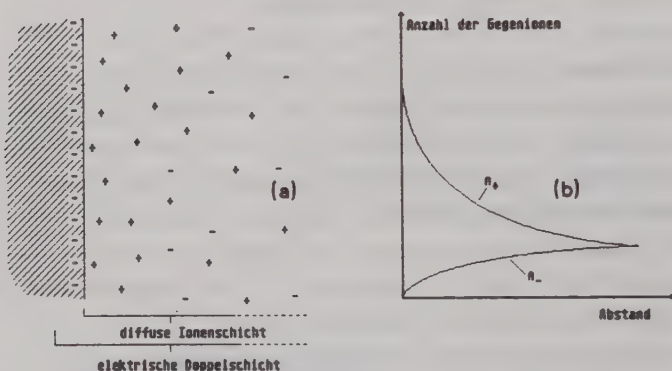


Abb. 1: a) Elektrische Doppelschicht nach Gouy
b) Verlauf der Ionenkonzentration in der diffusen Ionenschicht

Bei einer Annäherung von zwei Teilchen müssen sich ab einem bestimmten Abstand die diffusen Ionenwolken beider Teilchen überlagern. In Abbildung 2 ist das Doppelschichtpotential für geladene Teilchen in Abhängigkeit vom Abstand von der Oberfläche aufgetragen. Im Fall (a) sind die beiden Teilchen noch so weit voneinander entfernt, daß sich die Reichweite der diffusen Ionenschicht und damit die Wechselwirkung noch nicht stark bemerkbar macht. Es tritt keine nennenswerte gegenseitige Beeinflussung auf. Im Fall (b) überlappen sich die Potentialkurven, in einfachster Näherung kann angenommen werden, daß sich das resultierende Potential additiv aus den beiden Einzelpotentialen zusammensetzt.

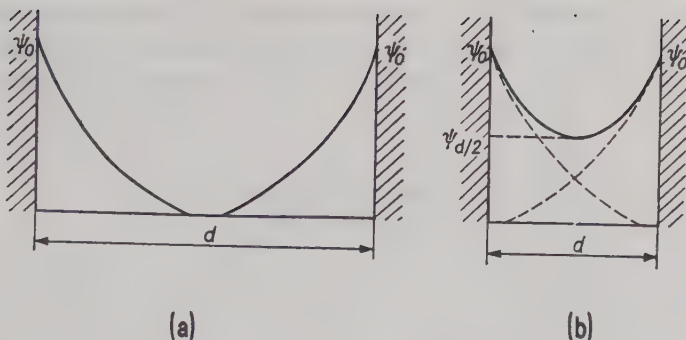


Abb. 2: Abhängigkeit des Doppelschichtpotentials vom Abstand von der Teilchenoberfläche; (a): Teilchen unendlich weit voneinander entfernt (b): angenäherte Teilchen, Überlappung der Doppelschichtpotentiale; ψ_0 : Oberflächenpotential (Abb. aus [4])

Aus der Überlagerung der Doppelschichtpotentiale ergibt sich ein Abstoßungsterm, der von der Größe des Oberflächenpotentials ψ_0 und der Ausdehnung der diffusen Ionenschicht abhängt.

1.3. GESAMTBETRACHTUNG ELEKTROSTATISCH STABILISierter SYSTEME

In vielen praktischen Fällen wird das Stabilitätsverhalten durch die anziehenden Dispersionskräfte und die Doppelschichtabstoßung bestimmt. Einen Versuch, die resultierenden Wechselwirkungen quantitativ zu erfassen, stellt die DLVO-Theorie (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek, [5]) dar. In Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen können sich sehr unterschiedliche resultierende Kurven für den gesamten Potentialverlauf ergeben. In Abbildung 3 ist eine typische Potentialkurve für doppelschichtstabilisierte Systeme dargestellt. Darin bedeuten positive Potentiale Abstoßung, negative Potentiale Anziehung.

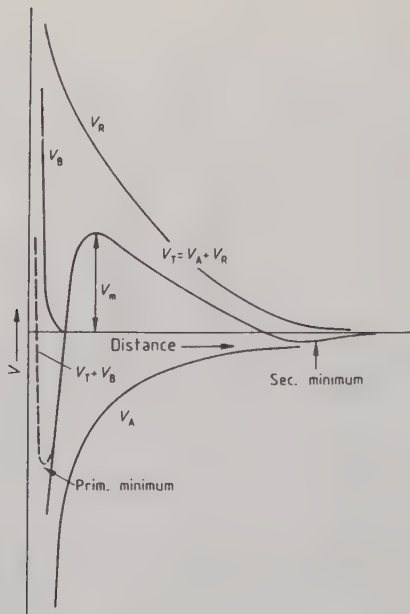


Abb. 3: Potentialkurven für ein doppelschichtstabilisiertes System (V_A : van der Waals-Anziehung, V_R : Doppelschichtabstoßung, V_B : Bornsche Abstoßung, Abb. aus [6])

Die Bornsche Abstoßung V_B wird erst bei atomaren Abständen wirksam und spielt dementsprechend in kolloidalen Systemen kaum eine Rolle. Die typische resultierende Potentialkurve für ein doppelschichtstabilisiertes System weist ein tiefes Potentialminimum bei sehr kleinen Teilchenabständen auf. Dieses Minimum entspricht dem Teilchenabstand im geflockten Zustand. Ein bei sehr großen Abständen auftretendes zweites ("sekundäres") Minimum ist bei größeren Teilchen von Bedeutung. Es kann u. U. eine Entmischung in zwei verschiedenen konzentrierte Phasen verursachen.

Zwischen primärem und sekundärem Minimum tritt ein Potentialmaximum auf (in Abb. 3 als V_m bezeichnet). Für die Stabilität eines kolloidalen Systems ist die Größe dieser Energiebarriere entscheidend. Da die Dispersionskräfte (d.h. die Potentialkurve V_A) in der Praxis nur wenig beeinflussbar sind, kann die Stabilität des Systems nur über den elektrostatischen Wechselwirkungsanteil verändert werden.

Die Ausdehnung der diffusen Doppelschicht hängt stark vom Oberflächenpotential, der Wertigkeit der Gegenionen in der diffusen Doppelschicht und der Elektrolytkonzentration im Dispersionsmedium ab. Die Abbildung 4 zeigt die unterschiedlichen Ausdehnungen für zwei Elektrolytkonzentrationen bei gleicher Wertigkeit und konstantem Oberflächenpotential.

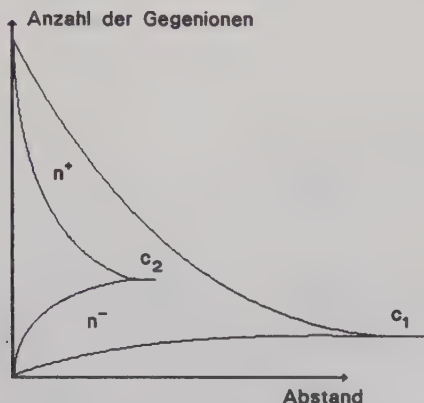


Abb. 4: Abhängigkeit der Ausdehnung der diffusen Doppelschicht von der Elektrolytkonzentration, $c_1 < c_2$ (n^+, n^- : Konzentration der einwertigen positiven bzw. einwertigen negativen Ionen, n : Gesamtkonzentration)

Entsprechend der unterschiedlichen Ausdehnung der diffusen Doppelschicht ändern sich die elektrostatischen Abstoßungspotentiale zwischen zwei Teilchen durch die gleichen Einflußgrößen. In Abbildung 5a ist der Verlauf der Abstoßungspotentiale für zwei Elektrolytkonzentrationen ($c_1 < c_2$) bei gleicher Wertigkeit und konstantem Oberflächenpotential dargestellt. Abbildung 5b zeigt entsprechend den Potentialverlauf bei konstanter Oberflächenladung.

In Abbildung 5 wird zwischen dem Fall mit konstantem Oberflächenpotential und dem Fall mit konstanter Oberflächenladung unterschieden. Dieser letztere Fall ist vor allem dann heranzuziehen, wenn die Oberflächenladung

durch vollständig dissoziierte ionische Gruppen an der Oberfläche oder durch isomorphe Substitution bedingt ist. Ein typisches Beispiel dafür sind die fixierten negativen Ladungen auf der Oberfläche von glimmerartigen Schichtsilicaten.

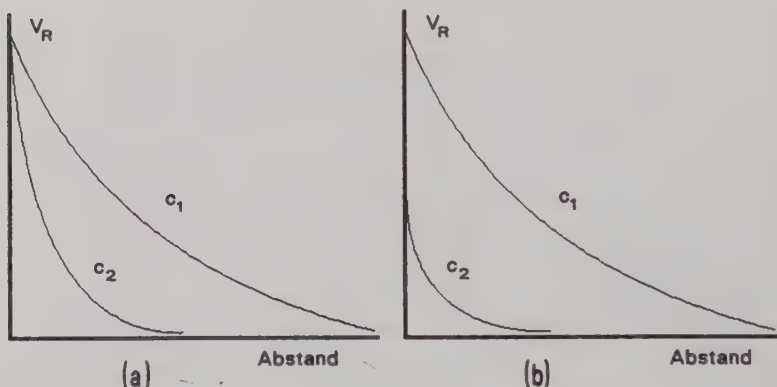


Abb. 5: Elektrostatisches Abstoßungspotential für zwei Elektrolytkonzentrationen $c_1 < c_2$; (A): konstantes Oberflächenpotential (B): konstante Oberflächenladung

Selbstverständlich spielt auch die Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmediums eine wesentliche Rolle, so daß die Doppelschichtabstoßung eigentlich nur in wässrigen oder wasserähnlichen Dispersionsmedien zum Tragen kommt.

Je nach dem Verlauf der Abstoßungspotentiale ergeben sich unterschiedliche Summenkurven für das gesamte Wechselwirkungspotential. In Abbildung 6 sind drei Beispiele dafür angeführt.

Im Fall (a) ist die diffuse Ionenschicht auf einen Abstand zurückgedrängt, der kleiner als der Mindestabstand für die Wirksamkeit der Dispersionskräfte ist. Die Teilchen verhalten sich formal wie ungeladene Partikel. Jeder Zusammenstoß führt dazu, daß die Teilchen aneinander haften. Sie bilden spontan größere

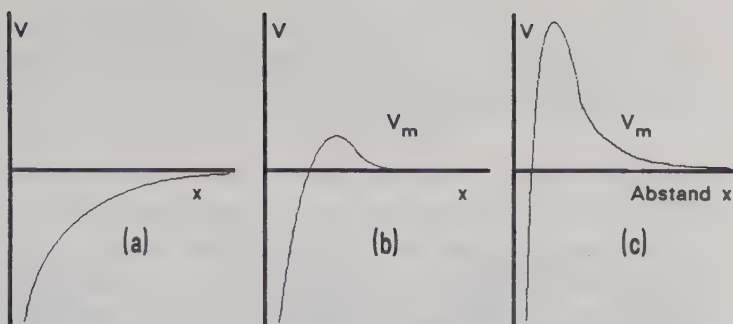


Abb. 6: Potentialkurven für elektrostatisch stabilisierte Dispersionen: (a) hohe Elektrolytkonzentration, (b) mittlere Elektrolytkonzentration, (c) niedrige Elektrolytkonzentration

Aggregate aus. In den Fällen (b) und (c) weist die Potentialkurve ein Maximum auf. Die Höhe des Maximums (V_m) ist entscheidend für die Stabilität der Dispersion. Hier können drei Fälle unterschieden werden:

1. $V_m < kT$

In diesem Fall reicht die kinetische Energie der Partikel zur Überwindung der Energiebarriere aus, das System ist instabil. Es erfolgt augenblicklich Flockung.

2. $V_m \approx kT$

In diesem Bereich ist das System ebenfalls noch instabil. Die Flockung erfolgt aber je nach dem Verhältnis von V_m/kT unterschiedlich langsam, weil jeweils nur ein Teil der Teilchen die nötige Energie hat, um die Barriere V_m zu überwinden. Je höher die Temperatur (kT) wird, desto mehr Teilchen können die abstoßende Barriere pro Zeiteinheit überwinden.

3. $V_m > kT$

Die thermische Energie reicht nicht aus, um die Abstoßungsbarriere zu überwinden. Ein System mit einer derartigen Potentialkurve stellt daher ein unter den gegebenen Bedingungen stabiles kolloiddisperses System dar.

Die einzelnen Konzentrationen hängen natürlich sehr stark vom betrachteten System ab. In der Verallgemeinerung gibt es hier nur Anhaltspunkte.

Die Elektrolytkonzentration, die mindestens notwendig ist, um ein System zu destabilisieren, wird als "kritische Koagulationskonzentration (critical coagulation concentration ccc)" bezeichnet.

Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den diffusen Doppelschichten machen sich noch über sehr große Entfernungen bemerkbar und steigen mit abnehmendem Abstand der Teilchen allmählich an; man spricht daher von einer weichen Wechselwirkung. Als Konsequenz hieraus lassen sich auf diese Weise wegen der mit zunehmender Konzentration steil ansteigenden Viskosität konzentrierte Dispersionen nur sehr schwierig herstellen.

Wie bereits erwähnt, ist die Ausbildung von diffusen Ionenschichten nur in Lösungsmitteln mit einer relativ hohen Dielektrizitätskonstante, d.h. wasserähnlichen Lösungsmitteln, möglich. In den meisten organischen Dispersionsmitteln kann daher eine Stabilisierung nicht durch elektrostatische Wechselwirkungen erreicht werden, in diesen Fällen müssen andere abstoßende Wechselwirkungskräfte wirksam sein. Bei diesen Wechselwirkungen handelt es sich um sterische oder entropische Wechselwirkungen durch Polymerschichten auf der Teilchenoberfläche. Ausführliche Beschreibungen polymerstabilisierter disperser Systeme finden sich in [7] - [11].

1.4. STERISCHE STABILISIERUNG

Praktische Anwendungen einer derartigen Stabilisierung sind seit langem bekannt; ein Beispiel ist die Herstellung von Tinte in Ägypten und China um 2500 v. Chr.. Bei diesem Verfahren wurden Rußteilchen mit einer Lösung von natürlich vorkommenden Stabilisatoren wie beispielsweise Casein (aus Milch), Albumin (Eiweiß) oder Gummi Arabicum versetzt und die entstehende Paste getrocknet. Zur Tintenherstellung genügt es, diese Paste mit Wasser zu versetzen, wobei die Rußteilchen schnell redispersieren. Diese spontane Redispersierung ist ein typisches Merkmal von rein entropisch stabilisierten Systemen. Die Stabilisierung (oder auch Destabilisierung) von polymerstabilisierten Disper-

sionen beruht hierbei auf der Wechselwirkung der Polymeradsorbatschichten zweier sich einander nähernder Teilchen. In Abbildung 7 sind zwei mit einer Polymerschicht belegte Partikel für zwei verschiedene Teilchenabstände schematisch dargestellt. Sind die Teilchen noch weit voneinander entfernt (Abb. 7a), können nur schwache Dispersionskräfte wirksam sein.

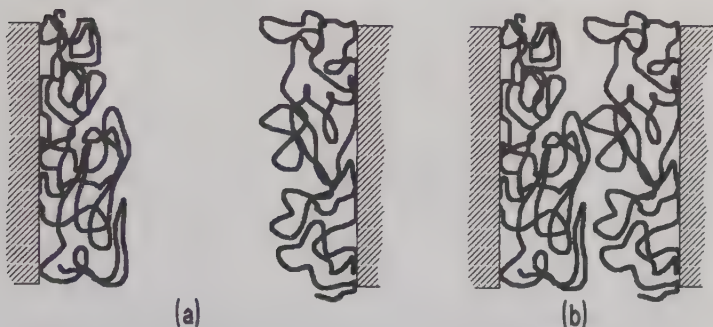


Abb. 7: Adsorption eines statistischen Polymer-Knäuelmoleküls an einem Festkörper: (a) großer Abstand, (b) kleiner Abstand, die Adsorbatschichten müssen sich bei weiterer Annäherung der Teilchen gegenseitig beeinflussen.

Nähern sich zwei derartige Teilchen einander an (Abb. 7b), so müßten sich ab einem von der Adsorbatstruktur abhängenden Abstand die herausragenden Polymerteile überlappen oder auf ein kleineres Volumen komprimiert werden. Dies müßte zu einer erhöhten Ordnung im System, d.h. zu einer Entropieabnahme, führen. Dazu ist Energiezufuhr nötig. Fehlt diese, so ist das System stabilisiert. In manchen Fällen muß außerdem bei starker Annäherung ein osmotischer oder enthalpischer Term durch die Verdrängung von Lösungsmittelmolekülen berücksichtigt werden.

Wenn die Enthalpieänderung ΔH bei diesem Prozeß vernachlässigbar klein ist, so sind der von Napper [12,13,9] verwendete Begriff "steric stabilization" und der Begriff "entropische Stabilisierung" synonym.

Die Wechselwirkung zwischen den Adsorbatschichten tritt erst bei relativ kleinen Teilchenabständen (ca. der zweifachen Dicke der adsorbierten Polymerschicht) auf. Man bezeichnet diese Art der Wechselwirkung im Gegensatz zur Doppelschichtabstoßung als harte Wechselwirkung:

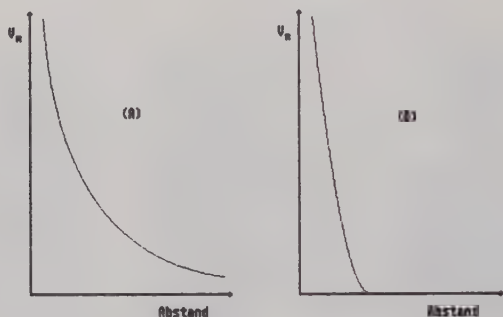


Abb. 8: (a) weiche Wechselwirkung (z.B. Doppelschichtabstoßung)
(b) harte Wechselwirkung (z.B. sterische Stabilisierung)

Die Teilchen beeinflussen sich bei größeren Abständen praktisch nicht. Erst wenn die Annäherung so groß ist, daß die konformativen Freiheitsgrade in der adsorbierten Polymerschicht gegenseitig eingeschränkt werden müßten, macht sich die entropische Abstoßung bemerkbar (Abb. 8b).

Im Gegensatz zu doppelschichtstabilisierten Systemen lassen sich dementsprechend in rein sterisch stabilisierten Dispersionen auch niedrigviskose hochkonzentrierte Dispersionen herstellen. Bei Verwendung von Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante ist die Stabilisierung der Dispersion durch Polymerzusatz die einzige praktikable Möglichkeit zur Darstellung stabiler Systeme.

1.4.1. STRUKTUR DER ADSORBATSCHICHT

Aus dem Modell in Abbildung 7 ist leicht erkennbar, daß für diese Art der Stabilisierung die Struktur des Polymers auf der Oberfläche eine entscheidende Rolle spielt.

Im vorhergehenden Abschnitt wurde willkürlich eine bestimmte Adsorbatstruktur vorausgesetzt. Für eine genauere Betrachtung muß diese Struktur aber genauer diskutiert werden.

Grundsätzlich könnte man zwei Möglichkeiten unterscheiden:

1. Die einzelnen Baueinheiten der Polymermoleküle zeigen eine sehr starke Wechselwirkung mit der Oberfläche der Kolloidteilchen. Dies sollte zur Folge haben, daß möglichst viele der Monomereinheiten direkten Kontakt mit der Oberfläche suchen, als Folge ergibt sich eine Spreitung des Polymers auf der Teilchenoberfläche:

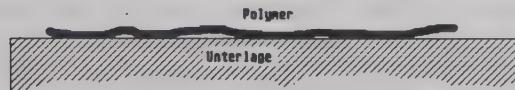


Abb. 9: Auf einer Teilchenoberfläche aufgespreitetes Polymermolekül

2. Sind dagegen die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Baueinheiten und der Oberfläche der kolloidalen Teilchen und die Wechselwirkungen zwischen den Polymereinheiten und den Molekülen des Dispersionsmittels vergleichbar, so kommt es zu einer Adsorbatstruktur, die man vereinfacht durch sogenannte loops, tails und trains beschreiben kann (Abb. 10).

Die trains vermitteln die direkte Haftung auf der Teilchenoberfläche. Die Moleküleenden oder tails ragen aus der Oberfläche heraus und besitzen eine relativ große Beweglichkeit. Als loops bezeichnet man von der Oberfläche abstehende Polymerteile, die an beiden Enden über trains an der Oberfläche fixiert sind. Vereinfacht könnte man hier auch sagen, daß das Polymermolekül als statistisches Knäuel an die Oberfläche gebunden wird.

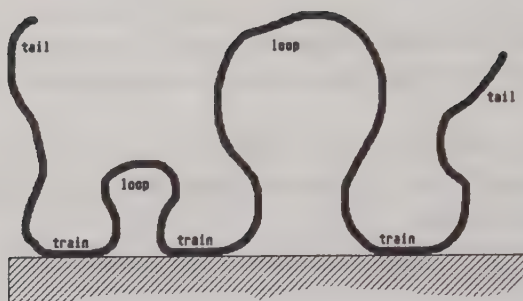


Abb. 10: Adsorbatstrukturmodell mit loops, tails und trains

Der Versuch einer Voraussage, welche Art von Adsorbatstruktur sich auf der Oberfläche der zu dispergierenden Teilchen ausbildet, erfordert allgemeinere Betrachtungen. Dabei spielt selbstverständlich auch das Dispersionsmittel eine entscheidende Rolle. Einen ersten Einstieg erhält man aus den Überlegungen zur Löslichkeit der Polymeren in einem bestimmten Dispersionsmittel.

Hier kann man den sogenannten χ -Parameter der Flory-Huggins-Theorie [14] der Polymerlösungen heranziehen.

Folgende Wechselwirkungen sind zu beachten:

- W_{PP} : Wechselwirkung Polymer-Polymer
- W_{LL} : Wechselwirkung Lösungsmittel-Lösungsmittel
- W_{PL} : Wechselwirkung Polymer-Lösungsmittel

Die Lösungsenthalpie ergibt sich aus der Differenz der Wechselwirkungsenergien zwischen ungelöstem und gelöstem Zustand. Beim Lösen verschwinden Kontakte zwischen gleichartigen Molekülen (W_{PP} und W_{LL}) und es werden Kontakte zwischen Lösungsmittel- und Polymermolekülen geschaffen (W_{PL}).

Für je zwei Kontakte Polymer-Lösungsmittel muß ein Kontakt Lösungsmittel-Lösungsmittel und ein Kontakt Polymer-Polymer gelöst werden. Daher spielt die Differenz zwischen W_{PL} und $0.5[W_{LL} + W_{PP}]$ eine Rolle. Das Verhältnis

dieser Differenz zur thermischen Energie der Teilchen wird als "χ-Parameter" bezeichnet; er vermittelt eine grundlegende Information über die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Polymeren in bestimmten Lösungsmitteln.

$$\chi = \frac{W_{PL} - 0.5 W_{PP} - 0.5 W_{LL}}{kT} \times c$$

k: Boltzmann-Konstante

T: absolute Temperatur

c: Zahl der Kontakte zwischen den Molekülen

Diese Beziehung stellt nur eine Näherung dar. Der Wechselwirkungsparameter hängt nicht nur von der Änderung der Energie der Nachbarkontakte ab, sondern auch von der Kontaktentropie:

$$\chi = \chi_o + \sigma \psi$$

χ_o: enthalpischer Anteil

σ : entropischer Anteil

ψ : Volumenkonzentration des Polymeren in der Lösung

Meist wird der entropische Anteil allerdings vernachlässigt.

In Abb. 11 ist die freie Mischungsenthalpie als Funktion der Volumenkonzentration des Polymeren für verschiedene Werte von χ dargestellt (bei konstantem Polymerisationsgrad).

Bei kleinen Werten von χ (χ < χ_{crit}) hat die Kurve nur ein Minimum, d.h. das Polymere ist in jeder Konzentration löslich. Bei großen χ-Werten weist die Kurve zwei Wendepunkte auf (zwei Minima mit dazwischenliegendem Maximum); unter diesen Bedingungen steht eine verdünnte Lösung im Gleichgewicht mit einer sehr konzentrierten Phase und das Gesamtsystem teilt sich in diese beiden Phasen. Bei einem bestimmten χ-Wert fallen Wendepunkt und Extremwert zusammen. Dies ist die Schwelle, ab der vollständige Löslichkeit auftritt (χ_{crit}).

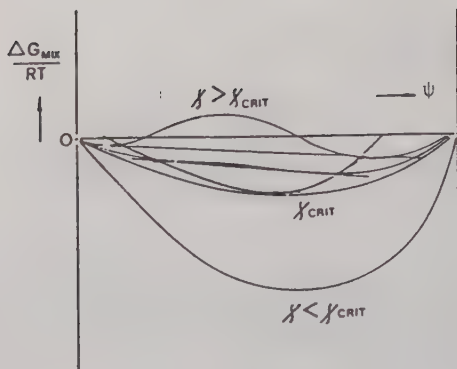


Abb. 11: Abhängigkeit der Freien Mischungsenthalpie von der Volumenkonzentration des Polymeren für verschiedene Wechselwirkungsparameter und konstanten Polymerisationsgrad (Abb. aus [15])

Zur Betrachtung der Stabilität von dispersen Systemen durch Polymere kann man die Überlegungen zur Polymerlöslichkeit über den χ -Parameter einfach erweitern. Zu den Wechselwirkungsenergien W_{PP} , W_{LL} und W_{PL} kommen noch solche, an denen die Oberfläche der zu dispergierenden Teilchen beteiligt ist, hinzu:

- W_{SS} : Wechselwirkung dispergiertes Teilchen-dispergiertes Teilchen
- W_{SL} : Wechselwirkung dispergiertes Teilchen-Lösungsmittel
- W_{SP} : Wechselwirkung dispergiertes Teilchen-Polymer

Um eine günstige Adsorbatstruktur auf der Teilchenoberfläche zu erhalten, muß zwischen teilweise gegensätzlichen Forderungen optimiert werden:

- $W_{SS} < W_{SP}$ $W_{SS} < W_{SL}$

Die Wechselwirkung zwischen den zu dispergierenden Teilchen muß kleiner sein als die Wechselwirkung zwischen Teilchen und Polymer; sie muß aber auch kleiner sein als die Wechselwirkung des Lösungsmittels mit den zu dispergierenden Teilchen. Andernfalls erfolgt spontane Aggregation.

- $W_{SL} < W_{SP}$

Damit sich überhaupt eine vernünftige Adsorbatschicht ausbilden kann, muß die Wechselwirkung zwischen den dispergierten Teilchen und dem Lösungsmittel kleiner sein als die Wechselwirkung zwischen den dispergierten Teilchen und dem Polymer.

- W_{SP} groß

Eine sehr starke Wechselwirkung zwischen den dispergierten Teilchen und dem Polymer bewirkt eine sehr steil verlaufende Adsorptionsisotherme; in diesem Fall könnte mit relativ geringen Polymermengen gearbeitet werden. Bei einer zu starken Wechselwirkung besteht allerdings die Gefahr, daß die Polymermoleküle auf der Oberfläche spreiten und keine loops und/oder tails entstehen.

- W_{PL} groß

Das Polymer sollte im Dispersionsmittel gut löslich sein; bei zu guter Löslichkeit ($W_{PL} > W_{SP}$) und Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel wird die Adsorptionsisotherme sehr flach. Es muß ein großer Polymerüberschuß eingesetzt werden.

Diese Forderungen lassen sich für ein homogenes System nicht optimal erfüllen. Man muß daher Kompromisse schließen. Jedes Problem wird zu einem Optimierungsproblem. Im ökonomischen Sinn wäre es wünschenswert, wenn mit möglichst geringen Polymerkonzentrationen gearbeitet werden könnte. Voraussetzung hierfür ist eine starke Wechselwirkung mit der Teilchenoberfläche, dies kann allerdings zu einer Spreitung des Polymermoleküls auf der Oberfläche führen. Um eine Adsorbatstruktur unter Ausbildung von loops und tails zu erhalten, ist zusätzlich eine ausgeprägte Wechselwirkung des Polymeren mit dem

Dispersionsmittel nötig. Eine starke Wechselwirkung mit dem Dispersionsmittel bewirkt jedoch eine flacher verlaufende Adsorptionsisotherme, d.h. für die gleiche Anzahl von adsorbierten Polymermolekülen wird eine höhere Gleichgewichtskonzentration in der Lösung benötigt. Es muß also ein Kompromiß zwischen diesen gegenläufigen Effekten gefunden werden.

Dieser Zwang zum Kompromiß läßt sich weitgehend vermeiden, wenn man Blockpolymere des Typs



einsetzt [16]. Hier kann ein Polymerteil (A oder B) so gewählt werden, daß die Wechselwirkung mit der zu stabilisierenden Oberfläche sehr intensiv ist, während der zweite Molekülteil nur wenig Adsorptionsenthalpie, dafür aber eine hohe Solvatationsenthalpie durch das Dispersionsmittel beisteuern kann. Hier könnte man zwei Fälle unterscheiden.

Im ersten Fall weist der mittlere Molekülteil B die starke Wechselwirkung mit der Oberfläche auf. Die Adsorbatstruktur sollte im wesentlichen aus trains und tails bestehen (Abbildung 12a).

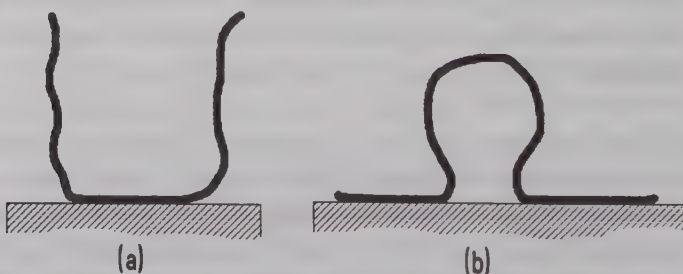


Abb. 12: (a): tail/train - Adsorbatstruktur
(b): loop/train - Adsorbatstruktur

Im zweiten Fall würden der Molekülteile A fest an die Oberfläche gebunden, während B starke Wechselwirkungen mit dem Dispersionsmittel eingeht. Hier müßte die Adsorbatstruktur bevorzugt aus zwei trains und einem loop pro Polymermolekül bestehen (Abbildung 12b).

In der Praxis lassen sich diese idealen Verhältnisse aber häufig nicht ohne weiteres realisieren. Bei uneinheitlicher Größenverteilung der Blöcke A und B kann sich das Problem der Alterung störend auswirken, dabei können in der Adsorbatschicht Entmischungen nach der Größe der tail- und train- bzw. der loop- und train-Anteile auftreten. Bei uneinheitlicher Festkörperoberfläche oder bei relativ geringen chemischen Unterschieden zwischen den Blöcken A und B sind auch loop-tail-Umwandlungen vorstellbar:

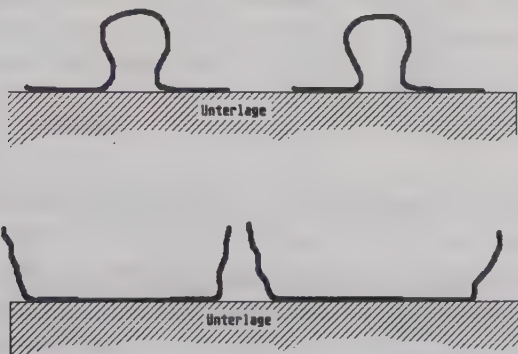


Abb. 13: Umwandlung einer loop/train- in eine tail/train-Adsorbatstruktur

In der Praxis kann ein günstiges Verhalten in Richtung solcher Blockpolymerer auch bei Mischpolymeren angenähert werden, bei denen die Monomereinheiten nicht statistisch in das Polymermolekül eingebaut, sondern unter teilweiser Entmischung in bestimmten Molekülteilen angereichert werden. Wenn sich hier die beiden Komponenten in ihrer Hydrophilie/Hydrophobie deutlich unterscheiden, kann sich das Adsorptionsverhalten dem eines Blockpolymeren mit mehreren Blöcken A_i und B_i annähern.

Natürliche Polymere mit solchen "Entmischungstendenzen" stellen viele Proteine

dar, bei welchen innerhalb der Peptidketten Bereiche mit einer Anhäufung von hydrophilen bzw. hydrophoben Aminosäuren vorliegen.

Wenn die Wechselwirkung zwischen dispergiertem Teilchen und Polymer von ähnlicher Größenordnung ist wie die Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel, so sollte sich bei geeigneten anderen Wechselwirkungen eine Adsorbatstruktur mit einem bestimmten Verhältnis von loops, tails und trains bilden.

Die Bindungsfestigkeit eines Polymermoleküls an der Festkörperoberfläche nimmt mit steigendem train-Anteil zu; das Verhältnis von train-Anteil zu loop- und tail-Anteil wird wiederum vom Verhältnis W_{PL}/W_{SP} bestimmt.

Die loops und tails stehen von der Festkörperoberfläche ab. In ihnen können sich statistische Konformationen ausbilden; sie tragen im wesentlichen zur Entropie der Adsorbatschicht bei. Wegen ihrer Solvatationsenthalpie liefern sie aber auch einen enthalpischen Anteil für die Wechselwirkung Festkörperoberfläche-Polymer.

1.4.2. EINFLUSS DER ADSORBATSTRUKTUR AUF DIE DISPERSIONSSTABILITÄT

Auf Grund dieser Überlegungen hat man es experimentell in der Hand, mit geeigneten Blockpolymeren bevorzugt eine loop/train- oder eine tail/train-Adsorbatstruktur zu erzwingen. Es ist allerdings heute noch nicht sichergestellt, ob zur Polymerstabilisierung loops oder tails einen wichtigeren Beitrag liefern. Betrachtet man zwei Teilchen, die mit einer Adsorbatschicht aus loops und trains mit vernachlässigbarem tail-Anteil bedeckt sind, so kann man abhängig vom Abstand der Teilchen verschiedene Zustände beschreiben. Solange der Abstand der beiden dispergierten Teilchen größer ist als die doppelte Reichweite der größten loops von der Oberfläche, bestehen zwischen den beiden Teilchen unter der Annahme von rein polymerstabilisierten Kolloidteilchen (d.h. ungeladenen Partikeln) keine besonderen Wechselwirkungen. Die Teilchen bleiben dispergiert, wenn die Wechselwirkungen Polymer-Lösungsmittel groß und die Wechselwirkungen Polymer-Polymer klein sind (Abbildung 14a). Eine Annäherung der Teilchen unter den doppelten Wirkungsradius der loops setzt

eine Aufkonzentrierung der Bausegmente in den loops voraus (Abbildung 14b). Dies müßte mit einer Absenkung der konformativen Freiheitsgrade im System und dementsprechend einer Entropieerniedrigung verbunden sein. Es müßte eine Abstoßung auftreten. Eine gegenseitige Durchdringung der Polymerschichten ist wegen der dazu nötigen massiven Konformationsänderungen praktisch ausgeschlossen.

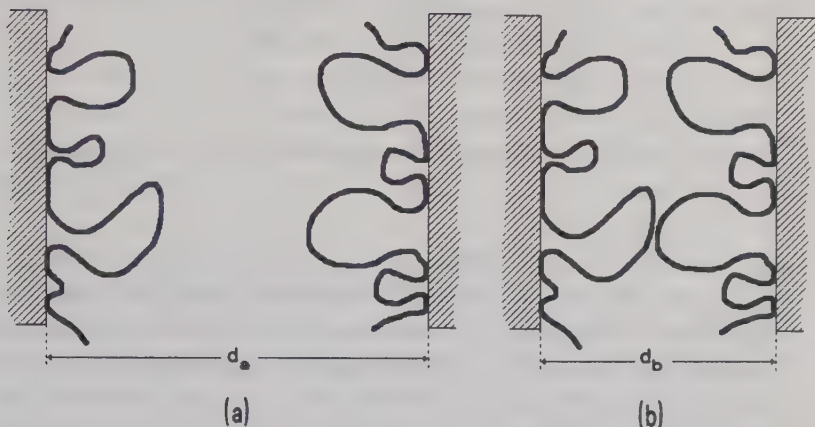


Abb. 14: Adsorbatstruktur aus loops und trains, (a): großer Abstand d , keine gegenseitige Beeinflussung (b): Teilchenabstand, der der doppelten Dicke der Adsorbatschicht entspricht, eine weitere Annäherung wäre mit einer Segment-Aufkonzentrierung in den loops verknüpft.

Bei Systemen, in denen die Adsorbatstruktur nur tails und trains enthält, findet man bei Abständen, die größer als die doppelte tail-Länge sind, das gleiche Verhalten wie es für die Adsorbatstruktur loop-train beschrieben wurde. Bei einer weiteren Annäherung der Teilchen müssen jedoch zwei Fälle unterschieden werden.

Bei genügend hohen tail-Dichten auf der Teilchenoberfläche und geringer Wechselwirkung Polymer-Polymer findet keine gegenseitige Durchdringung der Adsorbatschichten statt, dieser Fall wird als "Denting" bezeichnet (Denting: Die Tailenden stoßen wie die Zähne eines "Gebisses" aufeinander) (vgl. Abb. 15).

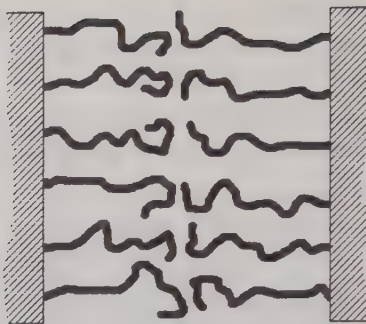


Abb. 15: "Denting" bei Annäherung zweier Teilchen mit tail/train-Adsorbatstruktur

Eine Annäherung der beiden Teilchen über die doppelte tail-Länge hinaus führt analog zum Fall der loop/train-Adsorbatstruktur zu einer Verringerung der konformativen Freiheitsgrade und dementsprechend zu einer Entropieerhöhung im System. Der osmotische Anteil an der Stabilisierung ist hierbei normalerweise klein.

Bei nicht zu großer tail-Dichte auf der Oberfläche kann eine gegenseitige Durchdringung der Polymerschichten eintreten; dieser Fall wird als "Interpenetration" oder "fingering" bezeichnet:

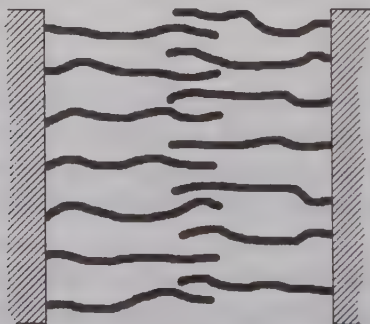


Abb. 16: "Interpenetration" bei Annäherung zweier Teilchen mit tail/train-Adsorbatstruktur

Hierbei kommt es zu einer Erhöhung der Volumenkonzentration an Polymersegmenten im Durchdringungsbereich. Dies bedeutet eine Erhöhung des osmotischen Drucks. Für eine weitere Erhöhung des osmotischen Drucks muß Energie aufgewendet werden, d.h. eine weitere gegenseitige Durchdringung der Polymerschichten muß durch Energiezufuhr von außen erzwungen werden. Die Folge ist ein Abstoßungspotential zwischen den beiden Teilchen.

Im Extremfall kann die gegenseitige Durchdringung allerdings auch zum Abstreifen der Solvathüllen und zur Ausbildung quasikristalliner Bereiche in der Adsorbatschicht führen; in diesem Fall geht die Abstoßung ab einem bestimmten Abstand in eine Anziehung über. In welchem Ausmaß die abstoßenden und anziehenden Wechselwirkungen auftreten, sollte wiederum von den Faktoren W_{PL} und W_{PP} abhängen.

1.5. AUSWAHL GEEIGNETER MODELLSYSTEME

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zu diesem Problem der tail/train- bzw. loop/train-Struktur und deren stabilisierender Wirkung einen Beitrag zu erarbeiten. Dazu war es notwendig, Modellsysteme auszuwählen, welche nach Möglichkeit eindeutig definierbare zeitstabile Adsorbatstrukturen ergeben.

Eine denkbare Möglichkeit zur Darstellung definierter Polymerstrukturen auf der Festkörperoberfläche ist die Verwendung von Polymeren mit einem oder mehreren reaktiven Zentren, die mit geeigneten Reaktionsstellen auf der Teilchenoberfläche chemische Reaktionen eingehen können. Ein Polymer mit guter Löslichkeit im Dispersionsmittel und nur einer endständigen reaktiven Gruppe sollte dementsprechend eine Polymerschicht mit einem hohen tail-Anteil ausbilden. Analoge Verfahrensweisen sind bei der Adsorption von geladenen Polymeren an entgegengesetzt geladenen Teilchenoberflächen denkbar.

Um einen möglichst großen Wechselwirkungsterm Festkörperoberfläche-Polymer zu erhalten, wurde in der vorliegenden Arbeit mit geladenen Systemen gearbeitet. Besonders geeignet als Modellsubstanzen für kolloidchemische Untersuchungen sind hier die quellfähigen Tonminerale (z.B. Montmorillonit). Diese Silicate haben eine große spezifische Oberfläche, so daß große Polymermengen adsorbiert werden können. In ihrer Struktur sind durch isomorphe

Substitution negative Ladungen fixiert, welche durch austauschfähig gebundene Gegenionen kompensiert werden. Infolge der Austauschfähigkeit sollte es möglich sein, die gewünschten Polymerkationen in definierter Menge an die Oberfläche heranzubringen.

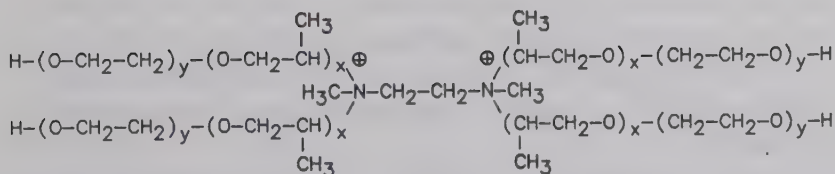
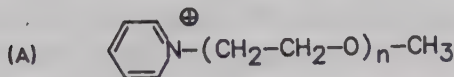
Als Modellpolymere werden in diesem System Polymermonokationen (Typ (I)) oder auch Verbindungen mit 2 oder mehr Polymerketten pro Ladungsträger (Typ (II) bzw. (III)) benötigt:



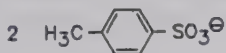
Um die Ionenaustauschreaktion zu gewährleisten, muß in wässrigen oder wasserähnlichen Systemen gearbeitet werden; als Grundsubstanzen bieten sich hier wasserlösliche Polyglykoetherderivate an. Wegen der ausgeprägten Hydrophilie der Polyetherketten sollte sich bei Verwendung von Derivaten mit einer endständigen kationischen Haftstelle überwiegend eine tail-Adsorbatstruktur ausbilden. Mit Polyglykoetherderivaten, die an beiden Moleküleenden

mit kationischen Gruppen substituiert sind, sollte sich dementsprechend überwiegende eine loop-Adsorbatstruktur ausbilden, Untersuchungen zu diesem zweiten Fall wurden von U. Scholz [17] durchgeführt.

Für spezielle Anwendungen sind Polyglykoletheraddukte mit kationischen Gruppen im Handel erhältlich; allerdings enthalten diese Addukte in aller Regel lange hydrophobe Alkylketten, so daß derartige Derivate für die hier beschriebenen Untersuchungen nur sehr bedingt geeignet erscheinen. Wünschenswert wären Addukte mit langen Polyglykoletherketten und einer kationischen Haftstelle, an der nur relativ kleine hydrophobe Gruppen substituiert sind. In dieser Arbeit wurden vor allem selbst synthetisierte Polyethylenglykoletheraddukte mit einer endständigen Pyridiniumgruppe (Formel (A), entsprechend Typ (I)), sowie modifizierte Tenside vom Lutensoltyp (Formel (B), entsprechend Typ (III)) verwendet. Für einige Untersuchungen konnten auch Industrie-Forschungsprodukte eingesetzt werden (nachträglich quaternisierte Amin-Ethoxylate bzw. -Propoxylate und -Block-Alkoxylate).



(B)



2. TENSID ADSORPTION UND TERTIÄRE ERDÖLFÖRDERUNG

Die Modellpolymeren zur Erzeugung der tail-Adsorbatschichten stellen praktisch kationische Tenside dar, so daß mit den beabsichtigten Untersuchungen zugleich eine eingehendere Beschäftigung mit der Wechselwirkung Festkörperoberfläche-Tensid nötig war. Solche Untersuchungen liefern einerseits eine größere Sicherheit in der Bewertung der Wechselwirkung Tensid-Festkörperoberfläche, andererseits besitzen solche Wechselwirkungen auch konkretes praktisches Interesse im Zusammenhang mit dem Waschprozeß (sowohl Schmutzablösung wie Avivage), der Flotation und neuerdings auch den Überlegungen zur tertiären Erdölförderung. Über die Wechselwirkung mit einfachen Kationentensiden liegt bereits umfangreiches experimentelles Material vor.

Um zum letztgenannten Problem der tertiären Erdölförderung Hinweise zu erhalten, wurden in der vorliegenden Arbeit als Festkörper typische Minerale erdölführender Schichten ausgewählt. Als Tensidkomponenten wurden hier wiederum Polyglykoetherderivate eingesetzt.

In erdölführenden Schichten haftet das Erdöl in seiner Gesamtheit oder einzelne Komponenten davon zum Teil sehr fest am Gestein. Dadurch bleiben einzelne Kapillaren des Gefüges im Gestein mit Erdöl gefüllt, sie lassen sich auch durch Aufpressen von Gasen oder Salzlösungen (sekundäre Förderungsmaßnahmen) nicht entleeren. Dies hat zur Folge, daß ein beachtlicher Teil des Erdöls in der Lagerstätte verbleibt (zwischen 70 und 75%) und nicht für eine Nutzung gewonnen werden kann.

Eine grundlegende Idee zur Überwindung dieser Schwierigkeiten besteht darin, einer aufzupressenden wäßrigen Spülflüssigkeit Tenside zuzusetzen, die die Grenzflächenspannung herabsetzen (Bildung von Emulsionen/Mikroemulsionen) und durch Anlagerung an den Kapillarwandungen die Benetzbarkeit verändern können (tertiäre Förderung). Häufig wird hierbei die Viskosität der Systeme durch einen Zusatz geeigneter Polymerer erhöht, um ein Reißen an feinen Kapillarbereichen und die Ausbildung unzugänglicher Domänen in der Lagerstätte zu verhindern.

Die wirtschaftliche Nutzbarkeit von Tensiden wird hierbei entscheidend vom Adsorptionsverhalten der Tenside am Gestein beeinflusst. Ziel der hier be-

schriebenen Untersuchungen war es, das Adsorptionsverhalten geeigneter Tenside gegenüber gesteinsbildenden Komponenten in erdölführenden Schichten durch geeignete Modellversuche herauszuarbeiten.

Bei den verwendeten Tensiden handelt es sich um Alkylphenolpolyethylenglykolethersulfonate, die aufgrund ihrer guten Salzverträglichkeit und Temperaturstabilität für einen Einsatz in der tertiären Erdölförderung besonders geeignet erscheinen. Durch Variation der Alkylkettenlänge bzw. der Länge der hydrophilen Polyetherkette lassen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Tenside in einem weiten Bereich verändern und damit bestimmten Lagerstättenverhältnissen (Temperatur, Salzgehalt, Zusammensetzung des Erdöls) anpassen. Für diese Untersuchungen wurden Nonylphenolpolyethylenglykolethersulfonate (Arkopaltyp) und Tributylphenolpolyethylenglykolethersulfonate (Sapogenattyp) sowie als Vergleichssubstanzen die entsprechenden nichtionischen Alkylphenolpolyglykolether mit verschiedenen Kettenlängen eingesetzt.

Als gesteinsbildende Komponenten liegen in Erdöllagerstätten im wesentlichen die typischen Sandsteinminerale (häufig Quarz, Feldspäte, Glimmer, Carbonate) vor. Um den gesamten Bereich der möglichen Minerale abzudecken, wurden neben Quarz und Kalium- und Calciumfeldspat auch Calciumcarbonat, Dolomit, Kaolinit und Montmorillonit als Modellminerale eingesetzt.

C. UNTERSUCHUNGEN ZUR KOLLOIDCHEMIE POLYMERSTABILISIER- TER MONTMORILLONITDISPERSIONEN

I. MATERIALIEN UND METHODEN

1. Schichtsilicate

1.1. Struktur glimmerartiger Schichtsilicate [18-23]

Innerhalb der einzelnen Schichten glimmerartiger Schichtsilicate sind die Silizium-atome tetraedrisch von Sauerstoffatomen und die Aluminiumatome oktaedrisch von Sauerstoffatomen und Hydroxidgruppen umgeben. Die SiO_4 -Tetraeder bilden einen zweidimensionalen Schichtverband, in dem immer sechs Tetraeder zu einem Ring zusammengeschlossen sind, die Tetraederspitzen ragen alle auf der gleichen Seite aus dieser Schicht heraus.

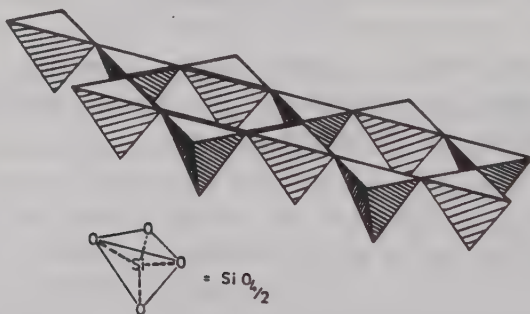


Abb. 17: Aufbau einer Tetraederschicht in glimmerartigen Schichtsilicaten

Jeweils zwei dieser Tetraederschichten sind über Metallkationen (meist Al oder Mg, seltener Fe) in oktaedrischer Koordination miteinander kondensiert, zur Vervollständigung dieser Koordination werden OH-Gruppen aufgenommen. In den Abbildungen 18 und 19 ist die Verknüpfung der Schichten dargestellt, die schematisierte Darstellung in Abbildung 19 folgt hierbei einem Vorschlag von Bragg. Die van-der-Waals-Dicke eines derartigen Schichtpaketes beträgt ca. 920 pm.

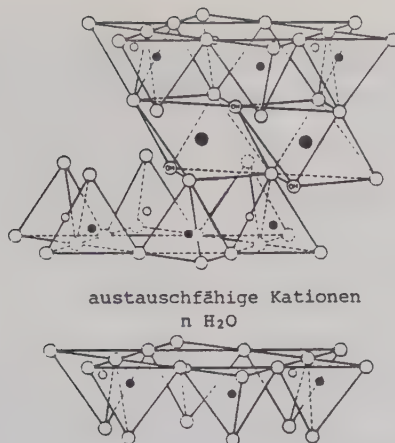


Abb. 18: Verknüpfung von Tetraeder- und Oktaederschichten in einer Silicatschicht

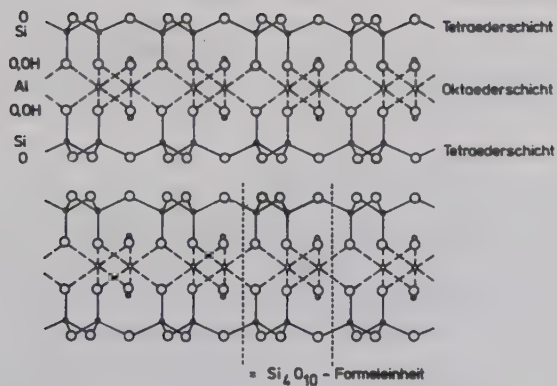
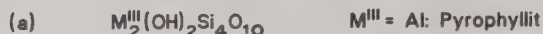


Abb. 19: Schematische Darstellung der Struktur eines glimmerartigen Schichtsilicats (dioctadrischer Fall)

Pro Si_4O_{10} -Formeleinheit existieren drei Oktaederlücken, die mit zwei- oder dreiwertigen Kationen aufgefüllt werden können; dementsprechend ergeben sich die Formeleinheiten



Im Fall (a) sind 2/3 aller Oktaederlücken besetzt; man spricht von einer di-oktaedrischen Besetzung. Der Fall (b) entspricht einer vollständigen Besetzung der Oktaederlücken und wird als trioktaedrische Besetzung bezeichnet. Die geschilderten di- und trioktaedrischen Schichtsilicate sind idealisierte Grenzfälle; formal können beliebige Zusammensetzungen zwischen diesen Grenzstrukturen auftreten.

Bei den bisher beschriebenen Schichtsilicaten sind die Schichten elektrisch neutral. Werden nun Aluminium-, Silizium- oder Magnesiumatome durch die gleiche Anzahl von Metallatomen anderer Wertigkeit substituiert, so ergeben sich zwangsläufig geladene Schichten. Es gibt mehrere Möglichkeiten, Überschlußladungen innerhalb der Schichten zu erzeugen:

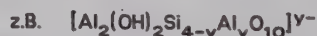
- Ersatz von oktaedrisch koordinierten dreiwertigen Kationen durch die gleiche Zahl zweiwertiger Kationen:



bzw. von zweiwertigen durch einwertige Kationen:

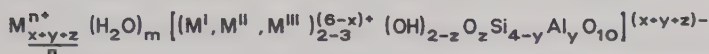


- Einbau von kleinen dreiwertigen Kationen anstelle von Silizium



- Einbau von O^{2-} anstelle von OH^-

Nach dem Prinzip der Elektroneutralität muß die negative Überschußladung in den Schichten durch die äquivalente Anzahl von Kationen ausgeglichen werden; diese Kationen befinden sich zwischen den parallel übereinanderliegenden Schichten (Zwischenschichtkationen). Die vollständige Formel der glimmerartigen Schichtsilicate lautet demnach:



In dieser Formel bedeutet x die Summe der Ladungen der Oktaederionen, y gibt die Substitution von Silizium durch Aluminium in den Tetraederschichten an und z die Substitution von OH-Ionen durch O²⁻-Ionen (der Wert von z ist in aller Regel klein gegenüber x und y). Man spricht von beidellitischen Mineralen, wenn die negative Ladung vorwiegend durch den diadochen Ersatz von Silizium durch Aluminium verursacht wird und von montmorillonitischen Mineralen, wenn hauptsächlich diadocher Ersatz von Aluminium durch Magnesium in der Oktaederschicht vorliegt. Diese beiden Idealfälle sind jedoch in der Natur nur selten anzutreffen.

Für die Charakterisierung glimmerartiger Schichtsilicate werden im wesentlichen drei Größen herangezogen, die in unmittelbarem Zusammenhang stehen:

-Schichtladung

Die Schichtladung ist definiert als die Anzahl der Ladungen (x+y+z) pro Formeleinheit (Si,Al)₄O₁₀. Numerisch gleich ist naturgemäß die Kationendichte (= Anzahl der einwertigen Zwischenschichtkationen pro Formeleinheit). (x+y+z) liegt zwischen 0,22 und 2,0. Bei einer Schichtladung von mehr als 0,75 ist der Kationenaustausch unter normalen Bedingungen nur an den äußeren Oberflächen möglich.

-Äquivalentfläche A_e

Jedem einwertigen Zwischenschichtkation steht die Äquivalentfläche zur Verfügung; hierbei wird davon ausgegangen, daß die Kationen alle in einer

Ebene liegen (monomolekulare Schicht). In die Berechnung der Äquivalentfläche gehen die Dimensionen der Elementarzelle sowie die Schichtladung mit ein. Sie hat die Dimension Fläche pro Elementarladung und liegt zwischen ca. 12,5 und 150 Å²/e. In Schichtsilicaten mit $A_0 < \text{ca. } 36 \text{ Å}^2/\text{e}$ ist der Kationenaustausch unter normalen Bedingungen auf die äußere Oberfläche beschränkt.

-Kationenaustauschkapazität (CEC)

Die CEC sagt aus, wieviele Zwischenschichtkationen gegen andere (anorganische oder organische) Kationen ausgetauscht werden können. Die CEC wird in der Regel auf 100g Silicat bezogen und in mval/100g angegeben.

Das chemische Verhalten der Schichtsilicate ist von der Schichtladung, der Wertigkeit und Größe der Zwischenschichtkationen und dem Verhältnis x/y abhängig; die Art der oktaedrisch koordinierten Kationen innerhalb der Silicatschichten (Mg, Al) spielt hierbei nur eine untergeordnete Rolle (im wesentlichen bei der Stabilität gegenüber Säuren und Laugen). Den größten Einfluß übt hierbei die Schichtladung aus. Nach der Höhe der Schichtladung ist eine grobe Einteilung der Schichtsilicate möglich:

-Glimmer

$$0.75 < (x+y+z) < 2.0$$

-Vermiculite

$$0.5 < (x+y+z) < 0.75$$

-Smectite

$$0.25 < (x+y+z) < 0.5$$

Zu dieser Gruppe zählen Hectorit, Montmorillonit, Beidellit, Nontronit und Saponit.

-Pyrophyllit, Talk

$$(x+y+z)=0$$

Schichtsilicate mit $(x+y+z) < 0.25$ lassen sich röntgenographisch und kolloidchemisch von Pyrophyllit und Talk kaum noch unterscheiden.

Bei den Mineralen Pyrophyllit und Talk sind zwischen den parallel liegenden Silicatschichten praktisch nur anziehende Dispersionskräfte wirksam. Bei allen anderen Systemen mit negativer Überschußladung überlagert sich der van der Waals-Anziehung eine elektrostatische Wechselwirkung, die mit zunehmender Schichtladung ansteigt.

Bei Kontakt mit Wasser können sich die Zwischenschichtkationen solvatisieren. Das Ausmaß der Solvation hängt vom Verhältnis der anziehenden Kräfte und der Solvatationsenthalpie der Zwischenschichtkationen ab.

Bei Schichtladungen zwischen 0.22 und 0.75 reicht die Hydratationsenthalpie in aller Regel aus, um eine Solvation zu ermöglichen. Diese Systeme können daher meist unter Schichtaufweitung Wasser aufnehmen. Im Extremfall (z.B. Natrium-Montmorillonit) kann dieser Prozeß so weit gehen, daß sich der Kristall unter Wasser in einzelne isolierte Schichten mit den dazugehörigen Gegenionen aufteilt. Die Zwischenschichtkationen sind in den Solvatwasserschichten frei beweglich, d.h. sie lassen sich gegen andere Ionen in einer umgebenden Elektrolytlösung austauschen.

Als Modellsilicate wurden in dieser Arbeit Montmorillonite mit einer mittleren Schichtladung von ca. 0.33 verwendet.

1.2. Verwendete Montmorillonite

Für die vorliegende Arbeit wurden natürliche Montmorillonite aus Schwaiba und aus Wyoming verwendet. Die mittlere Schichtladung der Tone liegt bei ca. 0,33, die Äquivalentladungsfläche zwischen ca. 55 und 90 Å²/e. Die Austauschkapazitäten sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt:

Schwaiba D5/2	ca. 86 mval/100g
Schwaiba EE	ca. 75 mval/100g
Wyoming	ca. 105 mval/100g

Tab. 1: Austauschkapazitäten der verwendeten Montmorillonite

Im Lieferzustand enthalten diese Montmorillonite im wesentlichen Natrium-, Calcium- und Magnesiumionen als Zwischenschichtkationen. Als Verunreinigungen sind vor allem Glimmer und Quarz in Anteilen bis zu mehreren Gewichtsprozent enthalten. Um definierte Ausgangspräparate zu erhalten, mußten diese Mineralanteile abgetrennt und die Montmorillonite homoionisch belegt werden.

1.3. Darstellung homoionischer Montmorillonite

Für den Großteil der in dieser Arbeit beschriebenen kolloidchemischen Untersuchungen wurde ein homoionisch mit Natriumionen belegter und aufgereinigter Wyoming-Montmorillonit verwendet. Eisenverunreinigungen wurden nach der Natrium-Dithionit-Citrat-Methode [24] entfernt. Im Folgenden wird die Aufreinigung für 50g Ausgangston beschrieben.

Der lufttrockene Montmorillonit wird in 500 ml Wasser suspendiert, mit 625 ml Citratpufferlösung (1.44 g-Natriumcitrat, 10.5 g NaHCO_3 , 87.5 g NaCl in 1.25 l Wasser gelöst und mit Citronensäure auf pH 7.3 eingestellt) versetzt und unter Rühren auf 75 Grad Celsius erhitzt. Bei Erreichen der Temperatur werden 10 g Natriumdithionit zugegeben, 15 Minuten bei 70 bis 80 Grad Celsius gerührt und anschließend abzentrifugiert, der erhaltene Bodensatz wird mit zweimal 500 ml HCl-Lösung (0.05 n HCl und 1 n NaCl-Lösung im Verhältnis 1 : 1) ausgewaschen. Die Behandlung mit Citratpufferlösung wird einmal wiederholt.

Der von der HCl-Lösung abgetrennte Ton wird in 500 ml H_2O_2 -Lösung (30% H_2O_2 -Lösung und 0.5 n Natriumacetatlösung im Verhältnis 1 : 3) aufgeschlämmt, ca. 30 Minuten bei 70 Grad Celsius gerührt und dreimal mit insgesamt 1 l 0.5 n NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem letzten Waschvorgang kann in aller Regel der Ton nicht mehr vollständig abzentrifugiert werden; er bildet mit ca. 100 ml 0,5n NaCl-Lösung eine stabile Dispersion. Diese Dispersion kann leicht von Glimmer- und Quarzverunreinigungen abdekantiert werden.

Die so erhaltene Dispersion wird mehrmals mit ca. 500 ml 1n NaCl-Lösung versetzt, einige Tage geschüttelt und anschließend abzentrifugiert. Nach dieser Prozedur sollte der Natriumeintausch vollständig sein. Zur Abtrennung von über-

schlüssigem Natriumchlorid wird der Ton mehrmals mit destilliertem Wasser aufgeschlämmt und wieder abzentrifugiert. Mit abnehmender Elektrolytkonzentration flockt die Dispersion immer langsamer und läßt sich auch schwerer zentrifugieren. Es ist daher zweckmäßig, von diesem Stadium an die weitere Aufreinigung durch Dialyse vorzunehmen. Die Dialyse darf allerdings nicht beliebig lange fortgesetzt werden, um eine partielle Hydrolyse zu H^+ -Montmorillonit zu vermeiden.

Sobald daher im Dialysegewasser kein Chlorid mehr nachgewiesen werden kann und mit Silberionen allenfalls nur noch leichte Opaleszenz auftritt, wird der Ton gefriergetrocknet und in diesem Trocknungszustand für die Untersuchungen verwendet.

Neben dem oben beschriebenen Natriummontmorillonit (Wyoming) wurden für einige Messungen noch Calciummontmorillonit (Ausgangston Schwaiba D5/2) sowie Lithium- und Zinkmontmorillonit (Ausgangston Schwaiba EE) verwendet. Zur Darstellung des Calciummontmorillonits wurde der Ausgangston mehrmals mit Calciumchloridlösung behandelt und anschließend bis zur Chloridfreiheit ausgewaschen [25]. Die Darstellung der Lithium- und Zink-belegten Präparate erfolgte im Prinzip ebenso, hierbei handelt es sich um Proben, die von Dr. Kun-Chul Shin [26] hergestellt worden waren.

2. Polyalkylenoxidderivate

2.1. Allgemeines

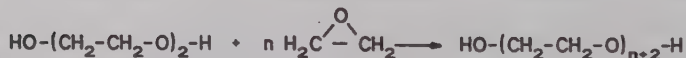
In den letzten Jahren nimmt die wirtschaftliche Bedeutung von wasserlöslichen Polymeren und von nichtionischen Tensiden immer mehr zu. Die wohl wichtigsten Vertreter dieser Polymerverbindungen sind die Polyethylenglykole sowie deren Derivate. Die einfachste Formel für ein Polyethylenglykol (andere gebräuchliche Bezeichnungen sind beispielsweise Polyethylenoxid, Polyglykolether; Handelsnamen sind beispielsweise Carbowachs, Polywachs, Macrogol) lautet:



n kann hierbei theoretisch Werte zwischen zwei und unendlich annehmen. Die Synthese der Polyethylenglykole erfolgt durch Umsetzung von Ethylenglykol mit Ethylenoxid (wobei Ethylenglykol aus Ethylenoxid und Wasser dargestellt wird). Der primäre Reaktionsschritt lautet:



Höhere Homologen werden durch Wiederholung des gleichen Reaktionsschrittes hergestellt:



Diese beiden Reaktionen sind in der Regel zu langsam, um von technischem Interesse zu sein. Die Reaktion wird daher durch Zugabe von sauren oder basischen Katalysatoren beschleunigt.

Die Anlagerungsschritte erfolgen im Reaktionsgemisch rein statistisch. Polyethylenglykole sind daher wie die meisten Polymeren keine Verbindungen mit

einheitlicher Kettenlänge, sondern ein Gemisch von Komponenten mit prinzipiell gleichem chemischen Aufbau aus Monomereinheiten, aber unterschiedlichen Kettenlängen. Diese Molekulargewichtsverteilung wird mit zunehmendem Polymerisationsgrad breiter und läßt sich angenähert nach Poisson berechnen [27]. Eine Beeinflussung der Kettenlängenverteilung ist unter anderem durch die Wahl des Katalysators möglich.

Anstelle von Ethylenglykol können beliebige H-acide Verbindungen als Startkomponenten für die Umsetzung mit Ethylenoxid eingesetzt werden; häufig verwendet werden beispielsweise Alkohole, Phenole, Carbonsäuren und sekundäre Amine. Bei diesen Systemen werden die entsprechenden Polyethylen-glykoetheraddukte erhalten; wichtige technische Beispiele sind langkettige Alkyletheraddukte und Alkylphenoletheraddukte.

Eine Modifizierung der Polyethylen-glykoetherderivate ist beispielsweise durch Reaktionen der endständigen Hydroxylgruppe(n) möglich; wichtige Beispiele sind hier die Herstellung von Polyethersulfaten, -sulfonaten und -carboxylaten. Anstelle von Ethylenoxid können auch andere Alkylenoxide wie Propylenoxid oder Butylenoxid eingesetzt werden; häufig werden auch Blockpolymere mit einem Polyethylenoxidteil und einem Polypropylenoxidteil in der Polymerkette synthetisiert. Hierbei besitzt der Polypropylenoxidblock einen hydrophoben, der Polyethylenoxidblock einen hydrophilen Charakter. Derartige Blockpolymere weisen bereits beachtliche Grenzflächenaktivitäten auf.

Die wichtigsten Größen zur Charakterisierung von Polyetheraddukten sind neben physikalischen Größen wie Schmelzpunkt, Zähigkeit, Farbe, etc. vor allem das mittlere Molekulargewicht bzw. die OH-Zahl, das hydrophil/hydrophobe Verhältnis (HLB-Wert), das Micellbildungsverhalten und die Löslichkeit in Wasser bzw. in organischen Lösungsmitteln. Bei den meisten dieser Größen sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [28-33]; an dieser Stelle wird nur auf das Löslichkeitsverhalten von Polyalkylenoxidaddukten in Wasser näher eingegangen.

Löst man Polyglykoetherderivate in Wasser, so lagern sich die Wassermoleküle mit Hilfe von Wasserstoffbrücken an die Ethersauerstoffe an. Die Bindungskraft der Wasserstoffbrücken reicht allerdings nicht aus, um die angelagerten Wassermoleküle auch beim Erwärmen "festzuhalten"; ab einer be-

stimmten Temperatur, dem sogenannten Trübungspunkt, tritt eine Trübung und Phasentrennung ein. Von den beiden gebildeten Phasen enthält eine den überwiegenden Teil des Addukts, beide enthalten auch Wasser. Trübung und Phasentrennung sind reversible Erscheinungen. Der Trübungspunkt ist vom molekularen Aufbau des Addukts (z.B. Polymerisationsgrad, Verhältnis von Ethylenoxid zu Propylenoxid in Blockpolymeren) abhängig und ist ein relativ leicht zu bestimmendes Maß für das hydrophil-hydrophobe Verhältnis im Molekül. Allgemein läßt sich sagen, daß mit zunehmendem Ethylenoxidanteil im Molekül die Trübungstemperatur ansteigt.

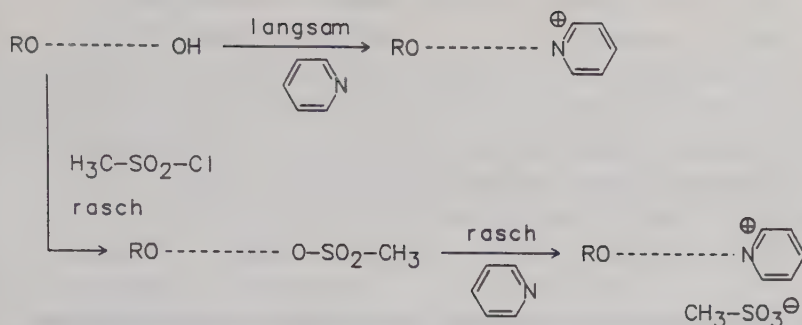
Für kolloidchemische Problemstellungen ist das Verhalten von Polyglykolethern in wässriger Lösung besonders interessant. Mit derartigen Polymeren entropisch stabilisierte Systeme sollten sich durch geeignete Wahl des Polymeren bei relativ genau festgelegten Temperaturerhöhungen destabilisieren lassen, d.h. es wird möglich, "thermosensible" Systeme aufzubauen.

Für diese Arbeit wurden Polyalkylenoxidderivate mit einer kationischen Endgruppe benötigt. Um derartige Polymere zu erhalten, wurden die folgenden Wege beschritten:

a) Substitution der endständigen Hydroxylgruppe eines Polyethylenglykolmonoethers gegen eine Pyridiniumgruppe nach dem folgenden Reaktionsschema:



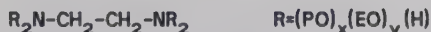
Diese Reaktion verläuft wegen der starken und harten Basizität der Hydroxylgruppe relativ langsam. Um eine Umwandlung der OH-Gruppe gegen eine Pyridiniumgruppe mit ausreichender Geschwindigkeit zu ermöglichen, wurde der Alkohol zunächst durch Reaktion mit einem Säurechlorid (in diesem Fall Mesitylchlorid) in einen reaktiveren Ester überführt und dieser anschließend mit Pyridin umgesetzt:



b) Quaternisierung von Aminaddukten

Käufliche Aminaddukte weisen bis auf wenige Ausnahmen am Stickstoffatom langkettige Alkylreste auf, um eine ausreichende Grenzflächenaktivität zu erreichen. Derartige Tenside sind für die hier beschriebenen Untersuchungen nur sehr bedingt geeignet. Um einen möglichst weitgehenden Austausch der Zwischenschichtkationen der verwendeten Schichtsilicate gegen die Polymerkationen zu erreichen, sollte die kationische Gruppe nur wenig Raum einnehmen.

Eine Ausnahme stellen die sogenannten Lutensole dar. Bei ihnen handelt es sich wie bereits erwähnt um Polyetheraddukte, die sich von Ethylendiamin ableiten:



Bei den Resten R handelt es sich um Polyetherketten, die zunächst am Stickstoff aus einem Polypropylenoxidblock $(\text{PO})_n$ und einem anschließenden Polyethylenoxidblock $(\text{EO})_m$ bestehen.

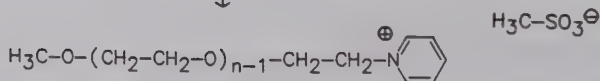
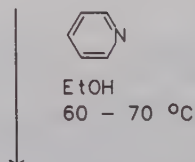
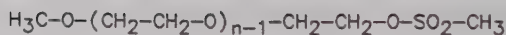
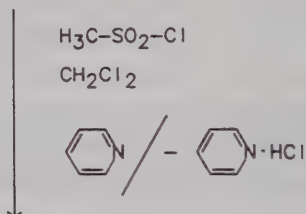
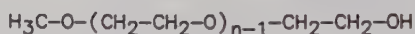
Weiterhin wurden als Ausgangsmaterialien von der Firma Hoechst/Gendorf synthetisierte Aminderivate eingesetzt. Bei diesen Addukten handelt es sich um Ethoxylate bzw. Propoxylate von Diethylethanolamin, n-Butylamin und N,N-(bisaminopropyl)-methyamin.

Die käuflichen Lutensole sowie die oben beschriebenen Forschungsprodukte mußten mit einem Alkylierungsmittel quaternisiert werden; die Synthesen sind in Kapitel 2.3 und 2.4 beschrieben.

2.2. Polyglykoletherderivate mit endständiger Pyridiniumgruppe

2.2.1. Synthese

Die Polymermonokationen wurden ausgehend von Polyethylenglykolmonomethylethern nach dem folgenden Reaktionsschema dargestellt:



Im Folgenden wird die Darstellung der Derivate genauer beschrieben.

2.2.1.1. Reinigung der Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel

a) Polyethylenglykolmonomethylether

Die Polyethylenglykolmonomethylether wurden von den Firmen Fluka und Aldrich bezogen, lieferbar waren Polymere mit einem mittleren Molekulargewicht von 350, 550, 750, 2000 und 5000. Für die Synthesen wurden Molekulargewichte unter 1000 eingesetzt. Bei diesen Produkten handelt es sich um technische Reinheitsgrade, es kann nicht ausgeschlossen werden, daß noch geringfügige Verunreinigungen von eventuell zugesetzten Bleichmitteln oder Oxidationsinhibitoren vorhanden sind.

Die Polyether wurden in der Schmelze zwischen 50 und 70 Grad Celsius im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Trockenzeit je nach Molekulargewicht zwischen 8 und 24 Stunden) und unter Schutzgas aufbewahrt.

Als Vergleichssubstanz wurde für die Synthesen auch Triethylenglykolmonomethylether eingesetzt. Bei diesem Ausgangsprodukt ist eine Trockenzeit von zwei Stunden bei ca. 40 Grad Celsius ausreichend.

b) Mesylchlorid (Methansulfonsäurechlorid, $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{Cl}$)

Mesylchlorid wurde zweimal über eine 10 cm Vigreux-Kolonne unter Schutzgas und Feuchtigkeitsausschluß fraktioniert destilliert und unter Schutzgas aufbewahrt.

c) Pyridin

Pyridin wurde mindestens 24 Stunden über KOH aufbewahrt und anschließend über eine 30 cm Vigreux-Kolonne destilliert (unter Schutzgas, trocken). Aufbewahrung im Dunkeln unter Schutzgas.

d) Methylenchlorid

Methylenchlorid wurde in einer Umlaufapparatur über Calciumhydrid aufbewahrt und vor Gebrauch frisch destilliert.

e) Ethanol

In einem Liter Ethanol wurden ca. 7g Natrium gelöst, 27,5 g Phthalsäurediethylester zugegeben, eine Stunde rückflußgekocht und über eine kurze Kolonne (10 cm) abdestilliert.

2.2.1.2. Durchführung der Mesylierung

Der Polyethylenglykolmonomethylether wird in der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge trockenem Methylenchlorid gelöst und unter Rühren innerhalb von zwei Stunden die doppelte Molmenge Mesylchlorid in ca. 50 ml Methylenchlorid zutropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit Eiswasser gekühlt, langsam die bezogen auf Mesylchlorid gleiche Molmenge Pyridin zutropft und mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt (Reaktionsgefäß mit Aluminiumfolie abgedeckt). Typische Ansatzdaten sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefaßt:

Polymermenge:	50 g
Methylenchlorid:	200 ml
Zutropfdauer von Mesylchlorid:	2 Stunden
Zutropfdauer von Pyridin:	30 Minuten
Rühren bei Raumtemperatur:	7 Tage

Tab. 2: Typische Ansatzdaten der Mesylierung von Polyethylenglykolmonomethylethern

Anschließend wird von eventuell auskristallisiertem Pyridiniumhydrochlorid abgefritten (bei höheren Molekulargewichten bleibt Pyridiniumhydrochlorid in Lösung) und das Lösungsmittel im Vakuum unter langsamem Erwärmen auf ca. 50 Grad Celsius abgezogen. Nach erneutem Abfritten von Pyridiniumhydrochlorid wird das erhaltene Produkt im Hochvakuum bei ca. 60 Grad Celsius getrocknet, bis kein Pyridiniumhydrochlorid mehr absublimiert. Für die anschließende Quaternierung wird das erhaltene Mesylat ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Der Reaktionsgrad der Mesylierung kann am zweckmäßigsten mittels der IR-Spektroskopie und der ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. IR-spektroskopisch kann das Verschwinden der OH-Bande bei 3300 - 3400 Wellenzahlen als Kriterium verwendet werden; allerdings ist die Nachweisgrenze dieser

Methode nicht sehr groß. Im Protonenkernresonanzspektrum der getrockneten Proben kann das Verhältnis der Signale der endständigen Methylgruppen der Ethergruppierung einerseits sowie der Mesylatgruppierung andererseits als Maß für den Umsetzungsgrad dienen. Ein Beispiel für das ^1H -Kernresonanzspektrum eines getrockneten Mesylats eines Polyethylenglykolmonomethylethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 750 ist in Abbildung 20a dargestellt. Aus diesem Beispiel ist ersichtlich, daß bei der beschriebenen Reaktionsführung bereits ein kleiner Teil des Mesylats mit Pyridin zum quartären Pyridiniumsalz abreagiert hat.

2.2.1.3. Durchführung der Quaternisierung

Für die Quaternisierung wurden die hochvakuumgetrockneten Mesylate gewogen, mit einem ca. zehnfachen Überschuß an Pyridin versetzt und ca. 100 ml Ethanol (absolut) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mehrere Tage bei 60 bis 65 Grad Celsius gerührt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und das Produkt im Hochvakuum bei 60 bis 70 Grad Celsius getrocknet. Typische Versuchsdaten sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengefaßt:

Polymermenge:	50 g
Ethanol:	100 ml
Reaktionszeit:	10 bis 14 Tage
Trockenzeit:	8 Stunden bis 3 Tage

Tab. 3: Typische Ansatzdaten der Quaternisierung von Polyethylenglykolmonomethylether-Mesylaten

Selbstverständlich müssen sämtliche Reaktionsschritte unter Schutzgas und Wasserausschluß durchgeführt werden.

Der Reaktionsgrad kann mit Hilfe der ^1H -Kernresonanzspektroskopie relativ gut verfolgt werden. In Abb. 20b ist das Protonenresonanzspektrum eines quartären

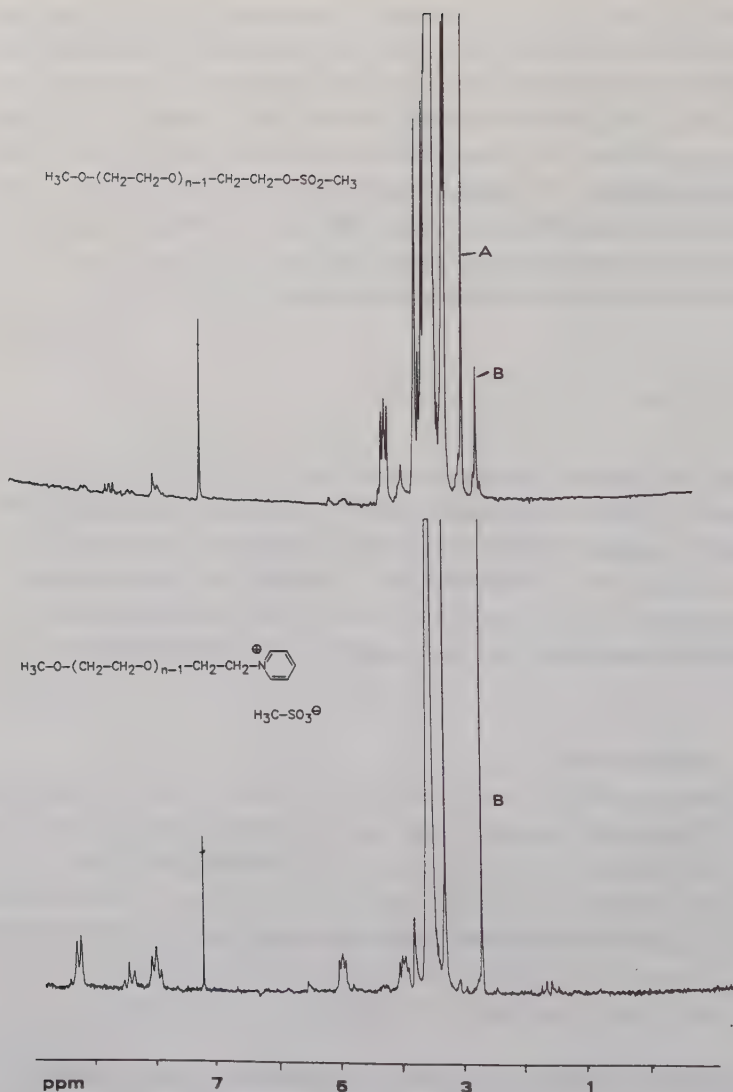


Abb. 20: ^1H -Kernresonanzspektren von Reaktionsprodukten der Umsetzungen eines Polyethylenglykolmonomethylethers mit einem mittleren Molekulargewicht 350; a) Mesylat, b) quartäres Pyridiniummesylat

Pyridiniumsalzes eines Polyglykolmonomethylethers vom mittleren Molekulargewicht 750 im Vergleich zum Spektrum des Mesylats dargestellt. Die Abnahme der Resonanz des Mesylesters bei 2.9 bis 3.0 ppm (A) und parallel dazu die Zunahme der Resonanz des Mesylatanions bei 2.6 bis 2.7 ppm (B) zeigt den Reaktionsfortschritt an. Charakteristisch ist auch die Verschiebung der endständigen Methylenprotonen.

Die erhaltenen Produkte sind in aller Regel gelblich bis bräunlich gefärbt. Eine weitere Aufreinigung kann nach der Hochvakuumtrocknung durch eine kontinuierliche Flüssigextraktion mit trockenem Ether erreicht werden. Dieses Verfahren wurde in einer Apparatur nach U. Scholz [17] durchgeführt (Abbildung 21).

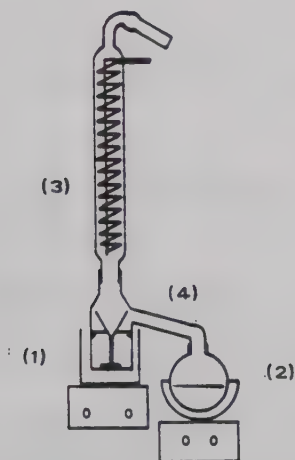


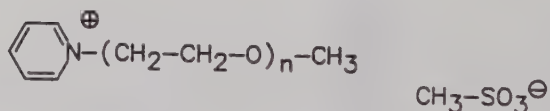
Abb. 21: Apparatur zur kontinuierlichen Flüssigextraktion (nach [17])

In der Vorlage (1) wird Ether zum Sieden erhitzt, wobei ein Zusatz von Natrium für trockene Bedingungen sorgt. Der Etherdampf wird im Rückflußkühler (3) abgekühlt und tropft in den Extraktionsteil (2), in dem sich das aufzureinigende quartäre Rohprodukt befindet. Damit der warme Ether nicht zu ungesättigt durch den Überlauf (4) in die Vorlage abfließen kann, wird die Mischung heftig

gerührt, zusätzlich wird der kondensierte Ether über einen Trichter mit langem Hals bis fast an den Boden des Extraktionszylinders geführt, so daß immer frischer Ether mit dem Extraktionsgut in Berührung kommt. Mit diesem Verfahren konnten die erhaltenen quartären Rohprodukte weitestgehend von Verunreinigungen (z.B. Pyridiniumhydrochlorid) befreit werden.

2.2.2. Charakterisierung der erhaltenen Pyridiniumverbindungen

Nach der in Kapitel 2.2.1. beschriebenen Methode wurden Pyridiniumsalze von Polyethylenglykolmonomethylethern der mittleren Molekulargewichte 350, 550 und 750 sowie von Triethylenglykolmonomethylether dargestellt. Sämtliche Produkte wurden nach der Hochvakuumtrocknung einer Flüssigextraktion mit Ether unterworfen. Die Strukturformel der erhaltenen Produkte lautet:



Mittlere Molekulargewichte von 350, 550 und 750 entsprechen rechnerisch 7,5, 12 und 16,5 Ethylenoxideinheiten pro Molekül. Im folgenden werden die quartären Pyridiniumverbindungen mit $\text{Me(EO)}_3\text{PyMes}$, $\text{Me(EO)}_{7,5}\text{PyMes}$, $\text{Me(EO)}_{12}\text{PyMes}$ und $\text{Me(EO)}_{16,5}\text{PyMes}$ bezeichnet.

Im den nächsten Abschnitten wird die Charakterisierung der erhaltenen Produkte mit Hilfe von Elementaranalysen, ^1H -Kernresonanzspektroskopie und UV-Spektroskopie beschrieben.

2.2.2.1. Elementaranalysen

In der folgenden Tabelle 4 sind zunächst die Analysenwerte von $\text{Me(EO)}_3\text{PyMes}$ aufgeführt:

	theoret.	gefunden
C	48,58	48,62
H	7,21	7,31
N	4,36	4,80
S	9,97	10,22

Tabelle 4: Elementaranalysenwerte von Me(EO)₃PyMes

Bei Triethylenglykolmonomethylether handelt es sich um eine kettenreine Verbindung, während die Polyethylenglykolmonomethylether Kettenlängenverteilungen aufweisen. Für diese Verbindungen läßt sich nur ein mittleres Molekulargewicht angeben; demzufolge müssen Elementaranalysen dieser Produkte bereits größere Ungenauigkeiten aufweisen. Dieses mittlere Molekulargewicht hängt vom Verhältnis der Ausgangskomponenten Methanol und Ethylenoxid bei der Synthese der Produkte ab. Die Synthese wird in aller Regel diskontinuierlich durchgeführt, d.h. chargenweise sind Schwankungen im mittleren Molekulargewicht nicht auszuschließen, wobei die Schwankungsbreite mit zunehmender mittlerer Kettenlänge größer werden sollte. Weiterhin nimmt bei den Pyridiniummesylaten mit zunehmendem mittleren Molekulargewicht der Stickstoffanteil im Polymermolekül ab, so daß bei höheren Polymerisationsgraden die Aussagefähigkeit der Elementaranalysen stark abnimmt und nur mehr Hinweise zur Reinheit des Produkts und der Vollständigkeit der Umsetzung liefern kann.

In der folgenden Tabelle 5 sind die Analysenwerte von Me(EO)_{6,5}PyMes und Me(EO)_{16,5}PyMes zusammengefaßt.

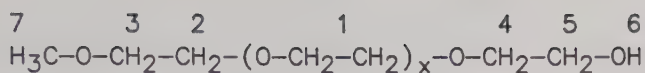
	Me(EO) _{7,6} PyMes		Me(EO) _{16,6} PyMes	
	theor.	gefunden	theor.	gefunden
C	50,75	50,05	50,90	52,40
H	7,92	7,78	7,57	8,46
N	2,76	2,96	1,63	1,54
S	6,33	7,64	3,73	4,05

Tab. 5: Elementaranalysenwerte von Me(EO)_{7,6}PyMes und Me(EO)_{16,6}PyMes

2.2.2.2. ¹H-Kernresonanzspektroskopie

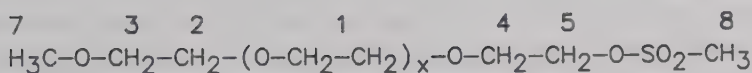
Beispiele für die Protonenresonanzspektren der beschriebenen Produkte sind in Abb. 20 auf Seite 54 dargestellt und wurden bereits in den Kapiteln 2.2.1.2. und 2.2.1.3. kurz beschrieben. Da die NMR-Daten bei den höheren mittleren Molekulargewichten keine ausreichenden Informationen über den Reinheitsgrad der Verbindungen liefern können, werden sie zur weiteren Charakterisierung lediglich tabelliert.

Wie erwartet, zeigen die verschiedenen Molmassen im Rahmen der Empfindlichkeit des Gerätes keine Abweichungen der chemischen Verschiebung sowie der Form der Kopplungsmuster der Pyridiniumgruppe und der endständigen Ethylenoxideinheit. Bei zunehmender Kettenlänge sinkt naturgemäß die Intensität der Signale der Endgruppen gegenüber den Signalen des Ethylenoxid-Grundgerüsts ab, d.h. um die Endgruppen noch gut erkennen zu können, mußte das Spektrum entsprechend verstärkt werden. Mit zunehmender Molmasse nimmt daher die Genauigkeit einer Bestimmung des Umsetzungsgrades der Verbindungen ab. In Tabellen 6 bis 8 sind die NMR-Verschiebungsdaten von Polyethylenglykolmonomethylethern sowie den Mesylaten bzw. Pyridiniummesylaten aufgeführt. Die Spektren wurden mit einem Multikern FT-NMR Spektrometer JNM FX 90 Q aufgenommen.



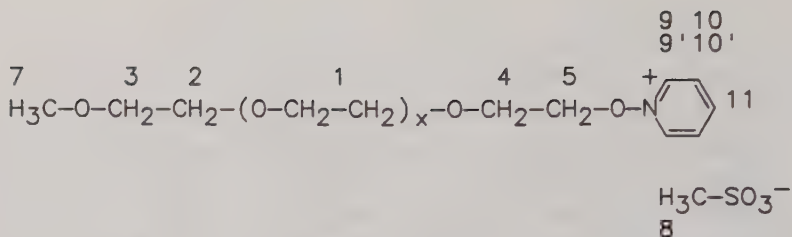
Nr.	ppm	
1	3,6	Singulett
2,3,4	3,6	(Triplett)
5	2,7	Triplett
6	2,7 - ?	(Triplett)
7	3,2	Singulett

Tab. 6: NMR-Daten von Polyethylenglykolmonomethylethern (in CDCl_3)



Nr.	ppm	
1	3,6	Singulett
2,3,4	3,6	(Triplett)
5	4,2	Triplett
7	3,2	Singulett
8	2,9	Singulett

Tab. 7: NMR-Daten von Polyethylenglykolmonomethylether-Mesylaten (in CDCl_3)



Nr.	ppm	
1	3,6	Singulett
2,3	3,6	(Triplett)
4	5,0	Triplett
5	4,0	Triplett
7	3,2	Singulett
8	2,7	Singulett
9,9'	9,2	Dublett
10,10'	8,0	Triplett
11	8,4	Triplett

Tab. 8: NMR-Daten von Polyethylenglykolmonomethylethern mit endständiger Pyridiniumgruppe (in CDCl_3)

2.2.2.3. UV-Spektroskopie

In Abb. 22 ist ein typisches UV-Spektrum eines Polyethylenglykolmonomethylethers mit endständiger Pyridiniumgruppe dargestellt. Das UV-Spektrum der beschriebenen Pyridiniumsalze weist ein relativ scharfes Absorptionsmaximum bei ca. 256 nm auf.

Mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes

$$E = \epsilon \cdot c \cdot d$$

($E = -\log I/I_0$: Intensitätsverhältnis von einfallender zu aus der Küvette austre-

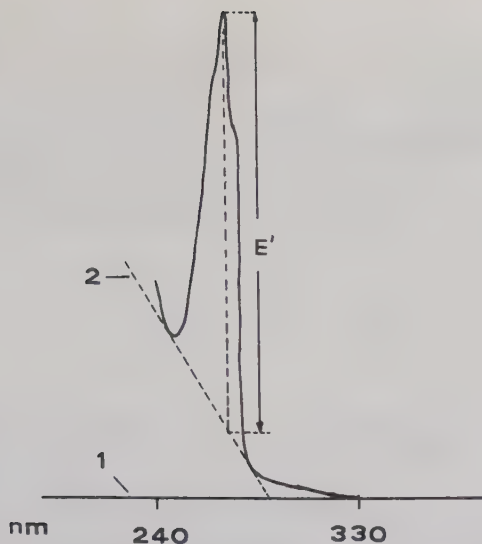


Abb. 22: UV-Spektrum von $\text{Me(EO)}_3\text{PyMes}$ (in bidestilliertem Wasser)

tender monochromatischer Strahlung, ϵ : molarer Extinktionskoeffizient [$1000 \text{ cm}^2/\text{mol}$], c : Konzentration [mol/l], d : Schichtdicke [cm]) kann bei konstantem Extinktionskoeffizienten und konstanter Schichtdicke die Konzentration einer Lösung einer zu untersuchenden Substanz durch Bestimmung der Extinktion über eine vorher gemessene Eichkurve ermittelt werden.

In Abbildung 23 sind diese Eichkurven ("Extinktion" gegen Konzentration) für die Verbindungen $\text{Me(EO)}_3\text{PyMes}$, $\text{Me(EO)}_{7,6}\text{PyMes}$ und $\text{Me(EO)}_{16,6}\text{PyMes}$ dargestellt. Für die Bestimmung dieser Eichgeraden wurden die UV-Spektren graphisch ausgewertet; sämtliche Werte beziehen sich auf die in Abbildung 22 mit (2) gekennzeichnete Grundlinie. Im Laufe der durchgeführten Bestimmungen zeigte es sich, daß das Tonmineral durch Druckfiltration (Porenweite $0,2 \text{ nm}$) nicht hundertprozentig entfernt werden kann; es verbleiben minimale Mengen in der (optisch klaren) Gleichgewichtslösung, die die quantitative Bestimmung der Polyether-Pyridiniumsalze bei kleinen Gleichgewichtskonzentrationen stören können. Das oben beschriebene Verfahren liefert auch bei sehr kleinen Konzentrationen noch sinnvolle Ergebnisse.

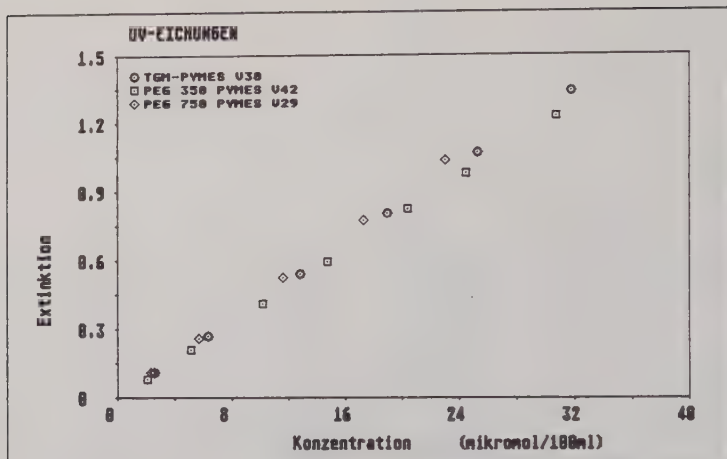


Abb. 23: UV-Eichkurven von $\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$, $\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{PyMes}$ und $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{PyMes}$. Bei den Konzentrationsangaben wurde von den theoretisch berechneten Molekulargewichten ausgegangen.

Wären alle eingesetzten Verbindungen chemisch reine Substanzen mit genau definierter Zusammensetzung und exakt bekanntem Molekulargewicht, so müßte sich für alle drei in Abbildung 23 berücksichtigten Substanzen die gleiche Eichkurve ergeben. Bei den hier beschriebenen Substanzen ergeben sich auf Grund von Ungenauigkeiten bei der Angabe des mittleren Molekulargewichts sowie eventuell von unterschiedlichen Umsetzungsgraden bei Mesylierung und Quaternisierung drei verschiedene Geraden.

Für die in Abbildung 23 dargestellten Eichkurven ergeben sich durch lineare Regression die folgenden Geradengleichungen (c : μmol/100ml):

$\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$	$c = 23,721 \cdot \text{Extinktion} - 0,0078$
$\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{PyMes}$	$c = 24,980 \cdot \text{Extinktion} - 0,0171$
$\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{PyMes}$	$c = 22,395 \cdot \text{Extinktion} - 0,0592$

Die Korrelationskoeffizienten betragen in allen drei Fällen mindestens 0.9999.

Die Verbindung $\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$ weist als einziges der verwendeten Pyridiniumsalze keine Molekulargewichtsverteilung auf. Aus diesem Grund wurde diese Verbindung als Referenzsubstanz ausgewählt. Unter der Annahme, daß die mittleren Molekulargewichte der Polyethylenglykolmonomethylether mit 7.5 und 16.5 Ethylenoxideinheiten exakt 350 bzw. 750 g/mol betragen, ergeben sich die folgenden Umsetzungsgrade für die Quaternisierung:

$\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$	100%
$\text{Me}(\text{EO})_{7.5}\text{PyMes}$	106%
$\text{Me}(\text{EO})_{16.5}\text{PyMes}$	95%

Es ergeben sich Schwankungen im Umsetzungsgrad von $\pm 6\%$. Diese Schwankungen können durch Abweichungen des mittleren Molekulargewichts vom angenommenen Idealwert plausibel erklärt werden.

Bei sämtlichen weiteren Bestimmungen und Untersuchungen unter Verwendung der hier beschriebenen Produkte wurde von den mit Hilfe der Eichkurven der Referenzsubstanz $\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$ korrigierten Werten ausgegangen.

Eine Besonderheit ergab sich bei der Umsetzung des Polyethylenglykolmonomethylethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 550. Bei der Mesylierung und anschließenden Quaternisierung dieses Ausgangsprodukts konnte in keinem Fall (4 Ansätze) ein quantitativer Umsatz erreicht werden. Für das erhaltene quartäre Produkt $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{PyMes}$ wurde die folgende Eichgerade erhalten:

$$c \text{ (mikromol/100ml)} = 40,747 \cdot \text{Extinktion} + 0,1737 \text{ (Korr.koeff. 0,9998)}.$$

Dies entspricht bezogen auf $\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$ einem Umsetzungsgrad von ca. 58%.

Für die Messung der UV-Spektren stand ein Uvikon-810-Spektrometer der Firma Kontron zur Verfügung. Es wurden grundsätzlich Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm verwendet.

2.3. Tenside vom Lutensol-Typ

2.3.1. Beschreibung der Tenside

Von der Wyandotte Chem. Co. werden unter der Bezeichnung "Tetronic Polyols" von Ethylendiamin abgeleitete Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere hergestellt und vertrieben; im europäischen Raum werden analoge Produkte von der BASF hergestellt und unter dem Markennamen "Lutensol ED" gehandelt. Verbindungen dieses Typs werden als wenigschäumende Intensivwaschmittel beispielsweise zur Metallentfettung in der Autoindustrie und zur Flaschenreinigung in Großabfüllanlagen eingesetzt.

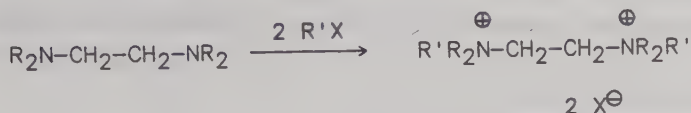
Für die vorliegende Arbeit standen die drei Lutensole ED 610, ED 620 und ED 370 zur Verfügung. Die wichtigsten Kenndaten dieser Tenside sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

	ED 610	ED620	ED370
mittleres Molekulargewicht	6500	7500	10000
mittl. Molmasse des hydrophoben Anteils	6000	6000	6000
Propylenoxidanteil x	26	26	13
Ethylenoxidanteil y	2,5	8	39,5
Dichte bei 20 Grad Celsius (g/cm^3)	1,02	1,01	1,05
Stockpunkt [Grad Celsius]	--	-20	15
Schmelzpunkt [Grad Celsius]	50	--	--
pH-Wert (5% in H_2O)	8	8	8

Tab. 9: Wichtigste Kenndaten der Lutensole [34]

2.3.2. Quaternisierung der Lutensolderivate

Für die vorliegende Arbeit wurden Polymere mit kationischen Haftstellen benötigt, d.h. die Lutensole mußten nach der Gleichung



quaternisiert werden. Als Verbindungen $\text{R}'\text{-X}$ kommen beispielsweise verdünnte Mineralsäuren in Frage; allerdings ist der kationische Charakter bei diesen Derivaten pH-abhängig. Um vom pH-Wert unabhängige quatäre Ammoniumsalze zu erhalten, wurden die Lutensole mit Alkylierungsmitteln (Dimethylsulfat, Methyljodid, p-Toluolsulfonsäuremethylester) umgesetzt. Für diese Arbeit wurden nur Produkte verwendet, die durch Umsetzung mit den beiden letzteren Quaternisierungsreagenzien erhalten wurden.

Die Darstellung der quartären Verbindungen ist ausführlich in [25] dargestellt. Exemplarisch wird an dieser Stelle die Quaternisierung mit p-Toluolsulfonsäuremethylester beschrieben.

Zu einer Lösung des im Hochvakuum mehrere Tage bei ca. 60 Grad Celsius vorgetrockneten Lutensols in der dreifachen Gewichtsmenge Acetonitril (trocken) wird die stöchiometrische Menge p-Toluolsulfonsäuremethylester zugegeben und ca. drei Tage rückflußgekocht. Nach Abrotieren des Lösungsmittels und Trocknung im Hochvakuum (mehrere Tage, ca. 70 Grad Celsius) werden gelblich gefärbte Produkte erhalten. Im Falle der beiden halbflüssigen Lutensolderivate ED 610 und 620 werden diese Produkte ohne weitere Aufreinigung direkt verwendet; im Falle von Lutensol ED 370 kann eine weitere Aufreinigung durch mehrtägiges Rühren des wachsartig erstarrten Produkts mit der dreifachen Gewichtsmenge vorgetrocknetem Diethylether und anschließendes Abfiltrieren erreicht werden. Bei dieser Methode wird ein feinpulvriges Produkt erhalten.

Die Verwendung von p-Toluolsulfonsäuremethylester als Quaternisierungsmittel hat den Vorteil, daß der Reaktionsverlauf im $^1\text{H-NMR}$ relativ gut zu verfolgen ist. Die erhaltenen Produkte sind stabil und weitgehend oxidationsunempfindlich.

2.4. Weitere Aminaddukte

2.4.1. Beschreibung der Addukte

Von der Firma Hoechst, Gendorf wurden für die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen Ethoxylate und Propoxylate der folgenden Amine hergestellt:

(I): N,N-Diethanolamin

(II): n-Butylamin

(III): N,N-(bisaminopropyl)-methylamin ("Sternamin")

In der folgenden Tabelle 10 sind die Zusammensetzungen der hauptsächlich verwendeten Addukte zusammengestellt.

Amin	Bezeichnung	1. Block	2. Block
I	AV 5664	11,6 PO	---
I	AV 5670	25 PO	---
I	AV 5676	5,6 PO	27 EO
I	AV 5682	11 PO	16 EO
II	AV 5658	6 PO	4,4 EO
II	AV 5661	6 PO	7,4 EO
III	AV 5685	21 EO	---
III	AV 5688	21 EO	16 PO
III	AV 5693	17 PO	---

Tab. 10: Bezeichnungen und Zusammensetzung der von der Firma Hoechst/Gendorf erhaltenen Forschungsprodukte

Weitere Daten zu diesen Aminaddukten sind in [25] aufgeführt.

2.4.2. Quaternisierung der Addukte

Zur Darstellung der quartären Ammoniumsalze der in 2.4.1. beschriebenen Addukte wurden diese wie im Falle der Tenside vom Lutensoltyp mit p-Toluolsulfonsäuremethylester umgesetzt. Die Darstellung erfolgt analog zur Vorschrift in Kapitel 2.3.2., die einzelnen Ansätze und Beschreibung der Produkte sind in [25] zusammengefaßt.

Ein generelles Problem stellte die Reinheit der erhaltenen Forschungsprodukte dar. Es handelte sich bis auf wenige Ausnahmen um dunkel gefärbte zähflüssige Produkte, die sich nur unzureichend charakterisieren ließen. In den meisten Fällen mußte davon ausgegangen werden, daß in den Substanzen nicht stickstoffhaltige Verunreinigungen enthalten waren. Aus diesen Gründen wurden die quartären Ammoniumsalze nur für Röntgenuntersuchungen und orientierende Versuche zur Dispersionsstabilität (Montmorillonitdispersionen) eingesetzt.

II. Durchgeführte Untersuchungen und Ergebnisse

1. Eintauschisothermen

1.1. Durchführung der Versuche

Als Probengefäße für die Bestimmung der Eintauschisothermen wurden 100ml-Schraubdeckelgläser mit Polyethylen- bzw. Silikondichtungen verwendet. Bei der Einwaage der benötigten Substanzen wurde immer auf die gleiche Weise verfahren:

- Einwaage von jeweils 100mg gefriergetrocknetem Na-Montmorillonit (siehe Kap. C.1.1.)
- Zugabe von bidestilliertem Wasser, den Montmorillonit einige Minuten vorquellen lassen (umschütteln). Die Wassermenge wurde möglichst so groß gewählt, daß nach der Zugabe der Polymerlösung im letzten Schritt beim Auffüllen auf 100 ml nur mehr eine sehr geringe zusätzliche Wassermenge nötig war.
- Zugabe einer Maßlösung des jeweiligen Polymers
- Auffüllen auf 100 ml

Bei der hier beschriebene Reihenfolge der Einwaagen ist gewährleistet, daß die Schichtzwischenräume des Montmorillonits durch die vorherige Hydratation der Natriumionen und einer dementsprechenden Schichtaufweitung gut zugänglich sind. Bei der Zugabe der Polymerlösung wurden in aller Regel in sehr kurzer Zeit stabile Dispersionen erhalten, die auch bei längerem Stehenlassen nicht sedimentierten. Die Proben wurden mindestens vier Tage bei Raumtemperatur im Dunkeln aufbewahrt.

Würde man beim Ansatz der Montmorillonite zunächst nur mit wenig Wasser versetzen, dann das berechnete Volumen der Polymerlösung zugeben und erst danach mit einer größeren Menge Wasser auf 100 ml Gesamtvolumen auffüllen, könnten sich Fehler ergeben. Vor dem Auffüllen mit Wasser stünde der Montmorillonit mit einer konzentrierteren Polymerlösung in Kontakt. Wenn sich das Austauschgleichgewicht sehr rasch einstellt, könnte mehr Polymer adsorbiert werden als bei der Zugabe in Form einer ver-

dünnteren Lösung. Da der Kationenaustausch mit Polymeren durch die zusätzliche adsorptive Wechselwirkung aus kinetischen Gründen praktisch nicht reversibel ist, könnten sich daher zu hohe Werte ergeben. Aus diesem Grunde wurde die Wassermenge, die zu trockenem Montmorillonit zugegeben wurde, so eingestellt, daß ein nachträgliches Verdünnen und Auffüllen auf 100 ml maximal noch 1 ml Wasser erforderte.

Für die nachfolgende quantitative Bestimmung der nicht eingetauschten Polymermenge in der Gleichgewichtslösung mußten Schichtsilicat und Lösung getrennt werden. Prinzipiell sollten hierfür alle Methoden geeignet sein, mit denen derartige Dispersionen gebrochen werden können, wie beispielsweise die Zugabe von Elektrolytlösungen oder die Zugabe eines anderen Lösungsmittels mit niedrigerer Dielektrizitätskonstante (z.B. Ethanol oder Isopropanol). Wünschenswert sind allerdings Verfahren, bei denen keine Fremdkomponente zugegeben werden muß, weil diese das Austauschgleichgewicht beeinflussen kann.

Die erhaltenen Dispersionen sind häufig sehr stabil und lassen sich nur schwer abzentrifugieren. Eine vollständige Abtrennung wurde beispielsweise bei mit quartärem Lutensol ED 370 stabilisierten Dispersionen erst nach Zentrifugationszeiten von mehr als 30 Minuten bei 20000 Upm erreicht. Besonders bei hohen Molekulargewichten besteht dann die Gefahr, daß sich der Sedimentation der Silicatpartikel noch eine Sedimentation von Polymermolekülen überlagert und dementsprechend ein höherer Austausch vorge-tauscht wird.

Bei der Filtration muß dafür gesorgt werden, daß bei den sich zwangsläufig durch die Bildung einer relativ undurchlässigen Tonschicht auf dem Filter ergebenden langen Filtrationszeiten keine Lösungsmittelverluste durch Verdunstung erhalten werden. Sehr gut geeignet zur Abtrennung des polymerbelegten Schichtsilicats von der Gleichgewichtslösung ist die Druckfiltration. Hier wird in einer abgeschlossenen Apparatur gearbeitet, so daß keine Lösungsmittelverluste auftreten können.

Verwendet wurden Edelstahl-Druckfiltrationsapparaturen der Firma Sartorius mit einem Volumen von 250ml und einem Filterdurchmesser von 47mm. Die benötigten Membranfilter wurden ebenfalls von Sartorius bezogen, hierbei

handelt es sich um Filter aus Celluloseacetat bzw. regenerierter Cellulose mit einer Porenweite von $0.2 \mu\text{m}$.

Die quantitative Bestimmung der Polymerkonzentration erfolgte wie in Kapitel C1.2.2.2.3. beschrieben mittels UV-Spektroskopie.

1.2. Ergebnisse

In den folgenden Tabellen 11 bis 13 sind die Anfangskonzentrationen, Gleichgewichtskonzentrationen und adsorbierten Mengen von $\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$, $\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{PyMes}$ und $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{PyMes}$ bei der Bestimmung der Eintauschisothermen aufgeführt.

Probe Nr.	Anfangskonz. mmol/l	Gleichgewichtskonz. mmol/l	ads. Menge mmol/100g
1	0,051	< 0,001	5,0
2	0,101	< 0,001	10,0
3	0,177	0,001	16,6
4	0,380	0,003	37,7
5	0,636	0,031	60,5
6	1,264	0,553	71,2 (*)
7	2,025	1,322	70,3 (*)

Tab. 11: Eintauschisotherme von $\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$. Bei den mit (*) gekennzeichneten Proben ist die Dispersion geflockt.

Probe Nr.	Anfangskonz. mmol/l	Gleichgewichtskonz. mmol/l	ads. Menge mmol/100g
1	0,039	< 0,001	3,8
2	0,078	0,001	7,7
3	0,136	0,003	13,3
4	0,291	0,003	28,8
5	0,485	0,020	46,5
6	0,969	0,417	55,2
7	1,550	0,942	60,8

Tab. 12: Eintauschisotherme von Me(EO)_{7,5}PyMes

Probe Nr.	Anfangskonz. mmol/l	Gleichgewichtskonz. mmol/l	ads. Menge mmol/100g
1	0,049	< 0,001	4,9
2	0,097	< 0,001	9,7
3	0,170	0,001	16,9
4	0,366	0,026	34,0
5	0,609	0,198	41,1
6	1,218	0,735	48,3

Tab. 13: Eintauschisotherme von Me(EO)_{16,5}PyMes

In der folgenden Abbildung 24 sind die Eintauchisothermen von $\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$, $\text{Me}(\text{EO})_{7,5}\text{PyMes}$ und $\text{Me}(\text{EO})_{16,5}\text{PyMes}$ dargestellt.

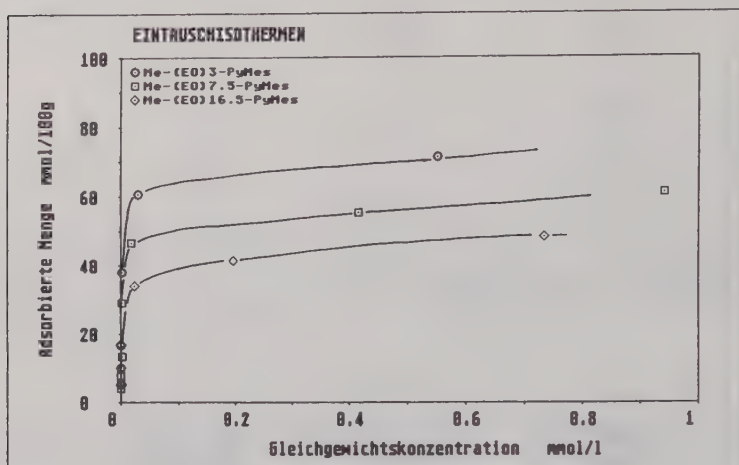


Abb. 24: Eintauchisothermen von $\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$, $\text{Me}(\text{EO})_{7,5}\text{PyMes}$ und $\text{Me}(\text{EO})_{16,5}\text{PyMes}$

Die bisher beschriebenen Pyridiniumsalze besitzen einen mittleren Ethylenoxidanteil von 3, 7,5 und 16,5 Einheiten pro Molekül. Neben diesen Addukten wurden auch Versuche mit einem Pyridiniumsalz mit 12 EO-Einheiten pro Molekül durchgeführt. Der Umsetzungsgrad der Mesylierung und Quaternisierung beträgt bei diesem Produkt allerdings nur ca. 58%, d.h. es liegt eine Mischung aus quartärem Pyridiniumsalz und nicht umgesetztem Polyethylenglykolmonomethylether vor. Wie schon in Kapitel C1.2.2.2.3. beschrieben, konnten bei diesem mittleren Molekulargewicht keine höheren Umsetzungsgrade erreicht werden. Da jedoch bei der quantitativen Bestimmung des Adduktanteils in der Gleichgewichtslösung unmittelbar die kationischen Haftstellen (d.h. die Pyridiniumgruppen) erfaßt werden, sollte der Anteil an nichtionischen Verbindungen für die gewählten analytischen Verfahren keine Rolle spielen. Verfälschungen der Meßergebnisse der Eintauchisothermen könnten

sich allerdings durch Fraktionierungen bei der Herstellung der quartären Pyridiniumsalze ergeben. Die als Ausgangskomponenten eingesetzten Polyethylenglykolmonomethylether weisen, wie bereits erwähnt, eine Molekulargewichts- bzw. Kettenlängenverteilung auf. Bei einer bevorzugten Mesylierung und anschließender Quaternisierung von kürzerkettigen Molekülen würde sich für das quartäre Produkt eine Molekulargewichtsverteilung mit einem kleineren mittleren Molekulargewicht ergeben. Bei der Berechnung der eingetauschten Mengen an quartärem Produkt wird von den theoretisch berechneten Molekulargewichten ausgegangen, d.h. im oben beschriebenen Fall würde sich ein zu hoher Eintauschgrad ergeben.

In der folgenden Tabelle 14 sind die erhaltenen Werte für die Eintauschisotherme von $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{PyMes}$ aufgeführt.

Probe Nr.	Anfangskonz. mmol/l	Gleichgewichtskonz. mmol/l	ads. Menge mmol/100g
1	0,020	0,001	1,9
2	0,041	0,001	4,0
3	0,082	0,001	8,1
4	0,123	0,001	12,2
5	0,164	0,001	16,3
6	0,205	0,001	20,4
7	0,307	0,001	30,6
8	0,511	0,047	46,4
9	0,715	0,205	51,0
10	1,022	0,449	57,3

Tab. 14: Eintauschisotherme von $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{PyMes}$

In der folgenden Abbildung 25 sind die Eintauchisothermen von $\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{PyMes}$, $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{PyMes}$ und $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{PyMes}$ dargestellt.

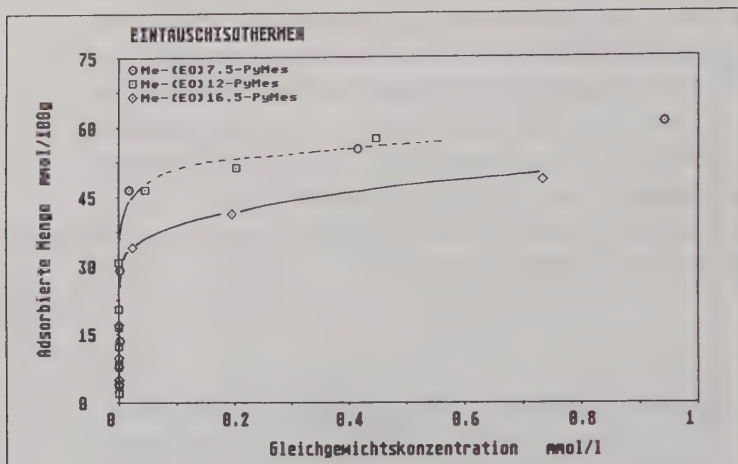


Abb. 25: Eintauchisothermen von $\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{PyMes}$, $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{PyMes}$ und $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{PyMes}$

Die Eintauchisothermen von $\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{PyMes}$ und $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{PyMes}$ sind im Rahmen der Meßgenauigkeit weitgehend identisch. Eine genauere Diskussion dieses Befundes erfolgt nach der Beschreibung der Röntgenuntersuchungen.

Die Form der Eintauchisothermen entspricht einem high affinity-Typ. Die Anfangsteilheit der Isothermen ist sehr hoch; kleine Tensidmengen werden praktisch quantitativ vom Schichtsilicat eingetauscht, so daß die Polymerkonzentration in der Gleichgewichtslösung teilweise unter der Nachweisgrenze liegt. Der Plateauwert erreicht in keinem Fall die Austauschkapazität.

Auffallend ist die Abhängigkeit der Plateauwerte vom Molekulargewicht des Polymers. Für die drei verwendeten Tenside mit annähernd 100%igem quar-

tärem Anteil ergeben sich die folgenden Maximalwerte für den Kationeneintausch:

Me(EO) ₃ PyMes	ca. 71 mmol/100g Silicat
Me(EO) _{7,5} PyMes	ca. 61 mmol/100g Silicat
Me(EO) ₁₂ PyMes	ca. 57 mmol/100g Silicat
Me(EO) _{16,5} PyMes	ca. 48 mmol/100g Silicat

Tab. 15: Plateauwerte der gemessenen Eintauschisothermen

Bei dem verwendeten aufgereinigten Na-Montmorillonit aus Wyoming beträgt die Kationenaustauschkapazität ca. 105 mval/g.

Verwunderlich ist, daß bereits bei den relativ kleinen Molekülen von Me(EO)₃PyMes kein quantitativer Austausch erreicht werden kann. Bei der UV-spektroskopischen Bestimmung der Kationensidkonzentration in der Gleichgewichtslösung werden unmittelbar die kationischen Haftstellen (Pyridiniumgruppen) erfaßt, beim Triethylenglykolmonomethylether, der als Ausgangsmaterial für die Synthese von Me(EO)₃PyMes verwendet wurde, handelt es sich um ein relativ homogenes Produkt mit einheitlicher EO-Zahl, so daß auch Anreicherungen bestimmter Molekulargewichtsfractionen im Schichtzwischenraum ausgeschlossen werden können.

Mit zunehmender Kettenlänge nimmt der maximale Austauschgrad ab. Untersuchungen mit einem quaternären Polymer vom Lutensoltyp [7] ergaben einen Plateauwert der Isothermen von ca. 3,7 mmol/100g Silicat (Ca-Montmorillonit) bzw. ca. 5,5 mmol/100g Silicat (Na-Montmorillonit), das bei diesen Versuchen verwendete Tensid war ein mit p-Toluolsulfonsäuremethylester quaternisiertes Lutensol ED 370 mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 10.000. Der für den Eintausch verwendete Montmorillonit der Grube Schwaiba (D5/2; aufgereinigt und homoionisch mit Natriumionen belegt) weist mit ca. 87 mval/100g Ton eine etwas geringere Eintauschkapazität auf als der in den oben beschriebenen Versuchen angeführte Montmorillonit aus Wyoming. In Abbildung 26 sind als Beispiele die Eintauschisothermen von quartärem Lutensol ED 370 in Natrium- und Calcium-Montmorillonit dargestellt. Die Polymerkonzen-

tration ist in mmol/l bzw. in mmol/100g angegeben; da es sich hier um eine Dikation handelt, kann entsprechend die doppelte Anzahl an Ladungen der Silicatschicht kompensiert werden. Die kationischen Zentren sind in den Ethylendiaminderivaten allerdings relativ wenig voneinander entfernt. Es wäre auch denkbar, daß ein Teil der Polymerkationen nur gegen ein Natriumion ausgetauscht wird und dementsprechend ein Toluolsulfonsäureanion mit in den Schichtzwischenraum eingelagert wird.

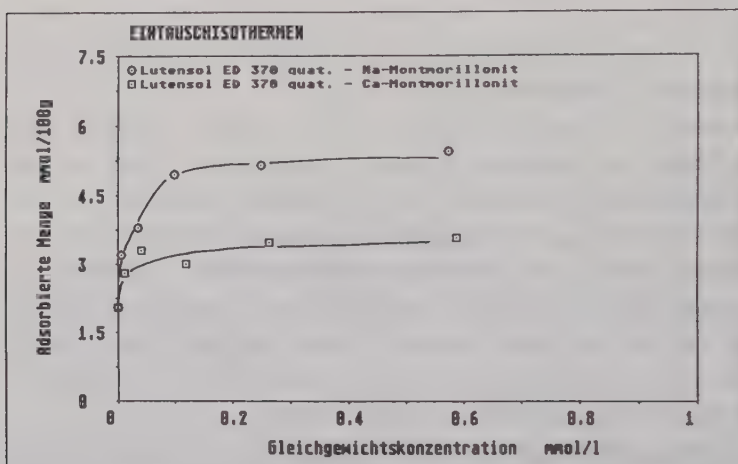


Abb. 26: Eintauchisotherme von quartärem Lutensol ED 370 in Natrium- und Calcium-Montmorillonit (Schwaiba D5/2)

Ein unmittelbarer Vergleich der Ergebnisse von Untersuchungen an Polyglykol-etherderivaten mit endständiger Pyridiniumgruppe und von Messungen mit quartären Polymeren vom Lutensoltyp ist aufgrund der unterschiedlichen analytischen Verfahrensweisen allerdings problematisch. Bei den Polymeren des Lutensoltyps ist wegen des hohen Molekulargewichts eine direkte Bestimmung der kationischen Haftstellen nicht mehr mit befriedigender Genauigkeit möglich.

(der Stickstoffgehalt von quartärem Lutensol ED 370 beträgt ca. 0.3%), aus diesem Grund wurde die Polymerkonzentration in der Gleichgewichtslösung über die Menge an Polyglykolethereinheiten bestimmt (Fällungsreaktion mit Bariumchlorid/Natriumtetraphenylborat). Eine Anreicherung von Fraktionen der Molekulargewichtsverteilung mit geringeren mittleren Molekulargewichten im Schichtzwischenraum würde daher eine höhere Gleichgewichtskonzentration an Tensid vortäuschen und dementsprechend einen zu niedrigen Eintauschgrad ergeben. Ein gegenüber der Kationenaustauschkapazität des verwendeten Schichtsilicats um den Faktor 7 bzw. 10 geringerer Austausch kann durch die Annahme von Fraktionierungen der Polymeren allerdings nicht erklärt werden. Von der absoluten Menge her wäre die Annahme naheliegend, daß nur noch die Kationen an den äußeren Oberflächen ausgetauscht wurden. Diese sollten etwa 10 bis 18 mval/100g ausmachen. Für eine derartige Annahme würde auch der höhere Austauschwert für Natrium-Montmorillonit im Vergleich zu Calcium-Montmorillonit sprechen. Natrium-Montmorillonit quillt in Wasser gegen unendlich, der Zugang zum Schichtzwischenraum ist gegenüber Calcium-Montmorillonit (maximale Aufnahme von 4-6 Wasserschichten) wesentlich erleichtert. Ein derartiger Effekt sollte allerdings wesentlich ausgeprägter sein. Röntgenographische Schichtabstandsmessungen weisen ebenfalls darauf hin, daß eine solche Annahme unzulässig ist.

2. Weitere Experimente zum Kationenaustausch

In keiner der bisher beschriebenen Eintauschisothermen wird die Kationenaustauschkapazität der verwendeten Tone erreicht.

Eine denkbare Möglichkeit, um den Eintausch der Polymerkationen gegen die Zwischenschichtkationen zu erhöhen, ist die Beeinflussung des Austauschgleichgewichts durch die Zugabe von Komplexbildnern für die anorganischen Kationen des Silicats. Zu diesem Zweck wurden Versuche zum Eintausch von $\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$ und $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{PyMes}$ in Calcium- und Zink-Montmorillonit aus wässriger Lösung sowie aus einer Titriplex-IV-Lösung (Cyclohexylen-(1,2)-dinitrilotetraessigsäure, CDTA, Konzentration der Lösung 0,3 g/l entsprechend 0,82 mmol/l) durchgeführt. Der pH-Wert der Eintauschlösungen lag immer nahe am Neutralpunkt. Die Calcium- und Zink-Komplexe von CDTA sind stabiler als die entsprechenden EDTA-Komplexe ($\log K_{\text{MZ}}$ -Werte: Ca 13,2 (EDTA 10,7), Zn 19,3 (EDTA 16,5)) [47]. Bei den verwendeten Schichtsilicaten handelt es sich im Falle des Zn-Montmorillonits um ein homoionisch belegtes Präparat eines Schwaiba EE-Tons (CEC ca. 75 mval/100g), im Falle des Ca-Montmorillonits um ein entsprechendes Schwaiba D5/2-Präparat (CEC ca. 87 mval/100g). Zum Vergleich wurde die gleiche Messung auch mit einem Li-Montmorillonit (Ausgangston: Schwaiba EE) vorgenommen.

Die Versuche wurden analog der in Kapitel C.II.1.1. beschriebenen Verfahrensweise durchgeführt (Tonmenge: 100mg, Probenvolumen: 100ml). Die Ausgangskonzentration des Polymeren wurde so gewählt, daß sie über der Kationenaustauschkapazität des verwendeten Montmorillonits liegt. Bei Isothermen vom high-affinity-Typ sollte also ein quantitativer Austausch möglich sein.

In den Tabellen 16 und 17 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengefaßt.

Ton	Lösungsmittel	Ausgangskonz. [mmol/l]	Gleichgewichts- konz. [mmol/l]	eingetauschte Menge [mmol/100g]
Li	Wasser	1,037	0,414	62,3
Zn	Wasser	1,037	0,423	61,4
Zn	CDTA-Lsg.	1,055	0,433	63,2
Ca	Wasser	1,037	0,350	68,7
Ca	CDTA-Lsg.	1,055	0,375	68,0

Tab. 16: Eintausch von $\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$ in Li-, Ca- und Zn-Montmorillonit mit und ohne Komplexbildner. (Li-, Zn-Mont.: Schwaiba EE; Ca-Mont.: Schwaiba D5/2)

Ton	Lösungsmittel	Ausgangskonz. [mmol/l]	Gleichgewichts- konz. [mmol/l]	eingetauschte Menge [mmol/100g]
Li	Wasser	0,881	0,541	34,0
Zn	Wasser	0,881	0,567	31,0
Zn	CDTA-Lsg.	0,887	0,567	32,0
Ca	Wasser	0,881	0,590	29,1
Ca	CDTA-Lsg.	0,887	0,559	32,8

Tab. 17: Eintausch von $\text{Me}(\text{EO})_{10,6}\text{PyMes}$ in Li-, Ca- und Zn-Montmorillonit mit und ohne Komplexbildner (Li-, Zn-Mont.: Schwaiba EE; Ca-Mont.: Schwaiba D5/2)

Beim Eintausch von $\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$ in Ca- und Zn-Montmorillonit aus wässriger Lösung bzw. aus CDTA-Lösung ist keine nennenswerte Erhöhung der eingetauschten Tensidmenge durch die Komplexbildnerzugabe festzustellen. Die Werte für Li- und Zn-Montmorillonit (Schwaiba EE) sind nahezu identisch; in Ca-Montmorillonit wird ca. 8-10% mehr Polymer eingetauscht als in die anderen beiden Montmorillonite. Die Kationeneintauschkapazität von Schwaiba D5/2-Montmorillonit liegt ebenfalls um ca. 10-12% über der des verwendeten Schwaiba EE-Montmorillonits. Ein quantitativer Eintausch kann in beiden Fällen nicht erreicht werden.

Im Falle von $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{PyMes}$ liegen die eingetauschten Mengen an quartärem Pyridiniumsalz deutlich unter denen von $\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$. Auch bei diesem Polymer ist kein nennenswerter Einfluß der CDTA-Zugabe festzustellen. Die Werte liegen für alle drei Tone zwischen 29 und 34 mval/100g.

3. Röntgenuntersuchungen

Für die in diesem Kapitel beschriebenen Röntgenuntersuchungen der Montmorillonitpräparate stand ein Philips-Norelco-Diffraktometer zur Verfügung. Das Blendensystem des Diffraktometers wurde so gewählt, daß Reflexe ab einem Winkel $2\theta = 1$ Grad beobachtet werden konnten. Bei der verwendeten Röntgenstrahlung handelt es sich um $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($1,5418 \text{ \AA}$).

Im Folgenden werden die Röntgendiffraktogramme der Proben der Eintauschisothermen sowie weiterer maximal adduktbelegter Präparate genauer beschrieben. Die Darstellung der letzteren Präparate erfolgte durch Versetzen einer Suspension von Na-Montmorillonit (Wyoming) mit einem bezogen auf die Eintauschkapazität ca. dreifachen Überschuß an Polyalkylenoxidaddukt. Wie die Austauschisothermen im vorhergehenden Abschnitt zeigen, reicht dieser Überschuß aus, um die Plateauwerte zu erreichen. In der Regel wurden die folgenden Ansatzparameter gewählt:

Gesamtvolumen:	250 ml
Tonmenge:	2,0 g (entsprechend 2,1 mval Austauschkapazität)
"Polymer"-kation:	5,5 - 6,5 mval

Tab. 18: Ansatzparameter zur Herstellung maximal belegter Proben

Im Prinzip wurde nach der in Abschnitt C.II.1.1. beschriebenen Weise vorgegangen, d.h. die Zugabe der Lösung des Kations erfolgt nach der Ausbildung einer stabilen Natriummontmorillonitdispersion. Hierbei konnten mit Ausnahme von $\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$ und $\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{PyMes}$ mit sämtlichen verwendeten kationischen Polyalkylenoxidderivaten stabile Dispersionen erhalten werden. Nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur wurden die Festkörperbestandteile durch Zentrifugieren abgetrennt (in der Regel 20 Minuten bei 20.000 Upm), der erhaltenen gallertartige Niederschlag mehrmals mit bidestilliertem Wasser gewaschen und wiederum abzentrifugiert. Anschließend wurden die Montmorillonitpräparate gefriergetrocknet.

3.1. Messungen an maximal belegten Montmorillonitpräparaten

3.1.1. Trocknungsverhalten der Präparate

In Abbildung 27 sind zunächst die Röntgendiffraktogramme einiger feuchter nicht ausgewaschener Präparate im Bereich $2\theta = 1-9$ Grad ($\text{CuK}\alpha$) dargestellt.

Auswertbare Reflexe lassen sich nur im Falle der $\text{Me}(\text{EO})_3\text{Py}^+$ - und $\text{Me}(\text{EO})_{7,5}\text{Py}^+$ - belegten Montmorillonitpräparate erkennen (Probe 1 und 2); diese Proben waren bereits vor der Abtrennung geflockt und weisen dementsprechend im Vergleich zu den weiterhin in Abbildung 26 berücksichtigten Präparaten den geringsten Wassergehalt auf. Beide Präparate zeigen einen Reflex bei einem Winkel $2\theta = 6,2$ Grad entsprechend einem Schichtabstand von ca. $14,3 \text{ \AA}$. Bei dem mit $\text{Me}(\text{EO})_{16,5}\text{Py}^+$ -Ionen belegten Präparat (Probe 3) tritt in diesem Bereich ein intensitätsschwacher sehr breiter Reflex auf. Wegen der zum Teil sehr starken Quellung und der damit verbundenen hohen Viskosität enthielten die Proben nur mehr sehr wenig streufähigen Montmorillonit. Besonders deutlich wird dies an den Proben 4 (AV 5661 q: n-Butylamin + 6 PO + 7,4 EO, quaterniert mit p-Toluolsulfonsäuremethylester) und 5 (quat. Lutensol ED 370); in diesen stark gequollenen Röntgenpräparaten ist nur noch sehr wenig streufähiges Material enthalten. In den Röntgendiffraktogrammen ist praktisch nur noch ein steiler Anstieg in Richtung zu kleinen Winkeln erkennbar. Eine Interpretation als "Schichtabstand" ist nicht mehr möglich.

Der hydrophile Charakter wird bei der Kationenaustauschreaktion deutlich beeinträchtigt. Die feuchten Präparate trocknen während der Röntgenaufnahme relativ rasch aus, wenn nicht in einem geschlossenen System gearbeitet wird. Der Trockenvorgang ist mit einer drastischen Veränderung im Röntgendiagramm verbunden.

In Abbildung 28 sind die Diffraktogramme der Proben 1, 2, 4 und 5 aus Abbildung 27 im gefriergetrockneten Zustand dargestellt. Sämtliche Präparate weisen d-Werte im Bereich zwischen 14 und $19 \text{ \AA}$ auf; die genauen Werte sind in Tabelle 19 zusammengestellt. Neben diesem Hauptreflex ist in den Diagrammen ein sehr breiter intensitätsschwacher Reflex im Bereich

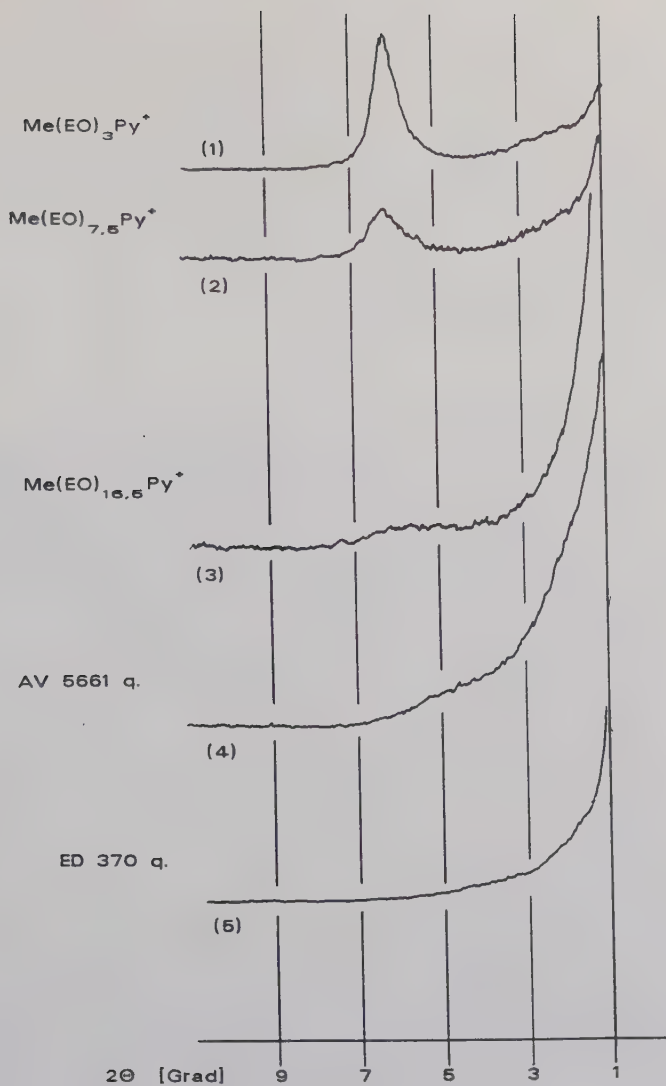


Abb. 27: Röntgendiffraktogramme einiger feuchter maximal belegter Montmorillonitpräparate (Empfindlichkeit des Diffraktometers: Probe 3 $1 \cdot 10^3$, Probe 5 $4 \cdot 10^3$, alle anderen Proben $2 \cdot 10^3$)

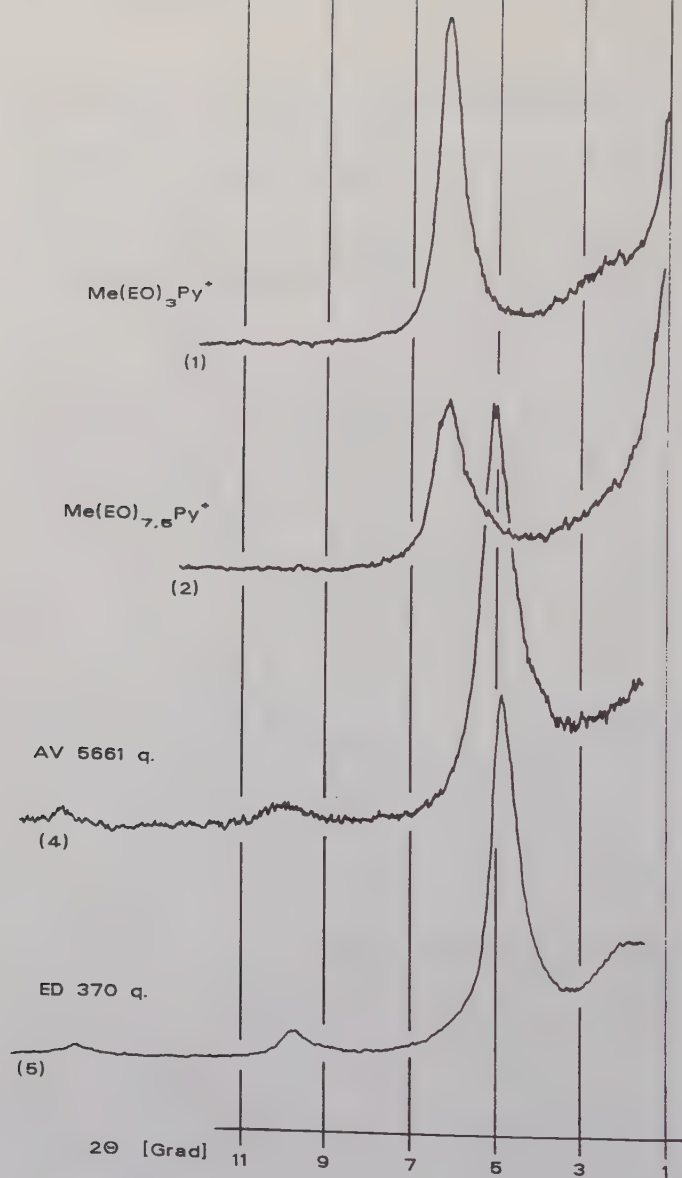


Abb. 28: Röntgendiffraktogramm einiger getrockneter maximal belegter Montmorillonitpräparate (Empfindlichkeit des Diffraktometers: Probe 5 $4 \cdot 10^3$, alle anderen Proben $1 \cdot 10^3$)

Polyetheraddukt	d-Wert
Me(EO) ₃ Py ⁺	14,3
Me(EO) _{7,6} Py ⁺	14,3
AV 5661 quat.	17,5
ED 370 quat.	18,2

Tab. 19: Schichtabstände einiger gefriergetrockneter maximal belegter Montmorillonitpräparate für verschiedene "Polymer"-kationen

$2\theta =$ ca. 2,5 Grad (entsprechend einem Schichtabstand von ca. 35 Å) angedeutet; außerdem deutet der relativ starke Anstieg bei kleinen 2θ -Winkeln auf Probenbereiche mit hohen Schichtabständen hin.

Auf den ersten Blick erscheint es verwunderlich, daß die Präparate nach dem Eintausch von kationischen Polyalkylenoxiderivaten trotz der sehr hohen "Schichtabstände" in den feuchten Präparaten und der sehr unterschiedlichen mittleren Molekulargewichte der Addukte im getrockneten Zustand nur geringe Schichtaufweitungen von 5 bzw. 8,2 und 8,9 Å aufweisen. Die Diffraktogramme der Proben 4 und 5 sind nahezu identisch, obwohl die Molekulargewichte sich um den Faktor 10 unterscheiden (AV 5661 q: ca. 912; ED 370 q: ca. 10360). Ein Schichtabstand von ca. 14,3 Å wird auch an mit Pyridiniumhydrochlorid und mit kürzerkettigen Alkylpyridiniumsalzen [44] eingetauschten Präparaten erhalten; dieser Abstand sollte im Falle der adduktbelegten Präparate einer flachliegenden "Polymer"-Einfachschicht zwischen den Silicatschichten entsprechen. Eine Schichtaufweitung von ca. 8,2 bzw. 8,9 Å sollte demzufolge einer Doppelschicht entsprechen, beim Eintausch langkettiger Alkylpyridiniumsalze in Montmorillonit werden sehr ähnliche Werte erhalten [44]. Ein Vergleich zwischen Polyglykolether-Pyridiniumsalzen und Alkylpyridiniumsalzen wird bei der Besprechung der Röntgenuntersuchungen an Proben mit unterschiedlichem Eintauschgrad diskutiert (Kapitel C.II.3.2.) diskutiert.

Die Eigenschaften der mit kationischen Polyalkylenoxiderivaten belegten Montmorillonitpräparate werden durch den Trocknungsvorgang irreversibel

verändert. Eine Redispergierung ist nur im Falle sehr feuchter Proben möglich, die aus einer stabilen Dispersion abgetrennt wurden (z.B. die Proben 3 bis 5 aus Abbildung 27). Bei einmal getrockneten Proben ist auch durch Anwendung von Ultraschall keine Repeptisation mehr zu erreichen; ebenso können aus vor der Abtrennung bereits geflockten Proben keine Dispersio-
nen hergestellt werden.

Der Trocknungsvorgang einer mit $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{Py}^+$ belegten Probe ist in den Abbildungen 29a und 29b dokumentiert. Dieses Präparat wurde durch Abzentrifugieren aus einer stabilen Dispersion (2g Natrium-Montmorillonit (Wyoming), 5,3 mmol $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{PyMes}$, Gesamtvolumen 250 ml) erhalten. Eine kleine Menge des sehr feuchten gallertartigen Präparats wurde auf die Rückseite eines Röntgenpräparateträgers aufgebracht, zunächst in diesem Zustand vermessen (Abbildung 29a, Nr. 1) und anschließend an der Luft getrocknet. Bereits nach ca. 20 Minuten Trockenzeit ist das Röntgendiffraktogramm deutlich stärker strukturiert (Nr. 2), ein Reflex entsprechend einem Schichtabstand von ca. $17,3 \text{ \AA}$ tritt gegenüber der sehr feuchten Probe deutlich hervor. Nach ca. 1,5 Stunden wurde ein dünner trockener Montmorillonitfilm auf dem Träger erhalten; das Diffraktogramm der getrockneten Probe ist als Nr. 3 dargestellt. Der Reflex entsprechend $17,3 \text{ \AA}$ ist relativ scharf und sehr intensiv; daneben tritt noch ein intensitätsschwacher sehr breiter Reflex im Bereich um ca. $35 \text{ \AA}$ auf. Zu beachten ist hier, daß Probe 1 im Vergleich zu Probe 3 mit der achtfachen Empfindlichkeit aufgenommen wurde.

Eine erneute Wasserzugabe zu diesem Präparat bewirkt eine Verringerung der Intensität des Hauptreflexes bei $2\theta = 5,2 \text{ Grad}$, gleichzeitig ist ein deutlicher Intensitätsanstieg zu kleinen 2θ -Winkeln hin festzustellen (Nr. 4 bis 6). Der Hauptreflex bleibt allerdings auch nach 15 Stunden mit Wasser noch deutlich erkennbar. Die Intensität dieses Reflexes ist in den Diagrammen Nr. 5 (10 Minuten Einwirkungszeit) und Nr. 6 (zwei Stunden Einwirkungszeit) nahezu identisch.

Der wasserhaltige Montmorillonitfilm trocknet an der Luft außerordentlich rasch durch; das Diffraktogramm Nr. 7 (Abbildung 29a oben, 29b unten) wurde ca. 20 Minuten nach Beendigung der Aufnahme Nr. 6 angefertigt. Das luftgetrocknete Präparat weist einen deutlich unsymmetrischen Hauptre-

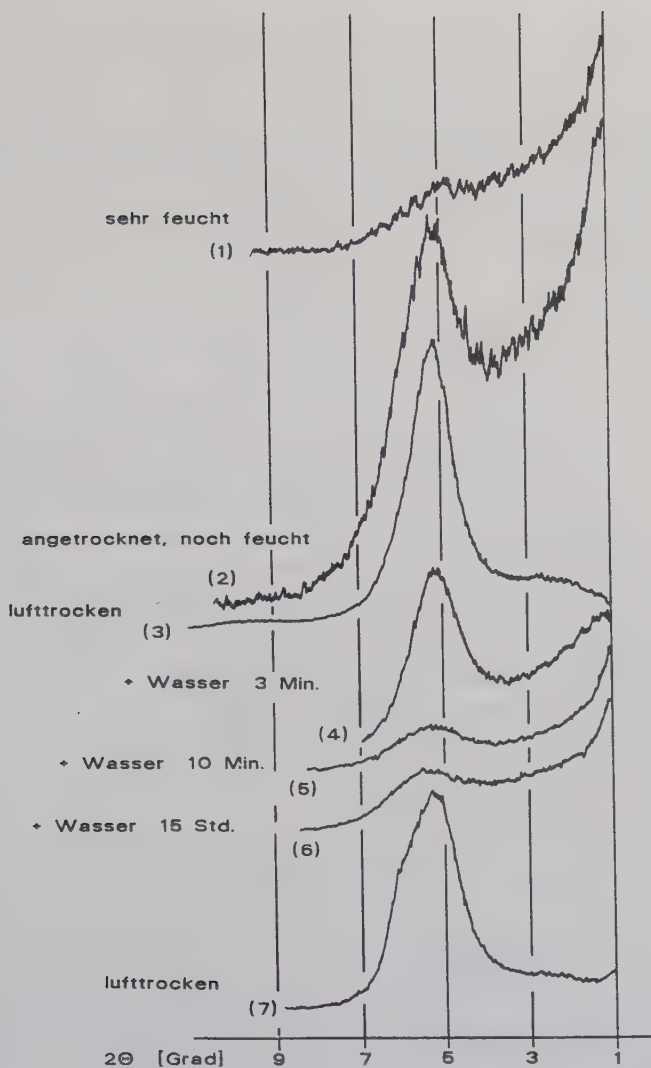


Abb. 29a: Röntgendiffraktogramme einer $\text{Me}(\text{EO})_{16,5}\text{Py}^+$ -belegten Montmorillonitprobe für verschiedene Trocknungszustände und bei erneuter "Quellung" mit Wasser

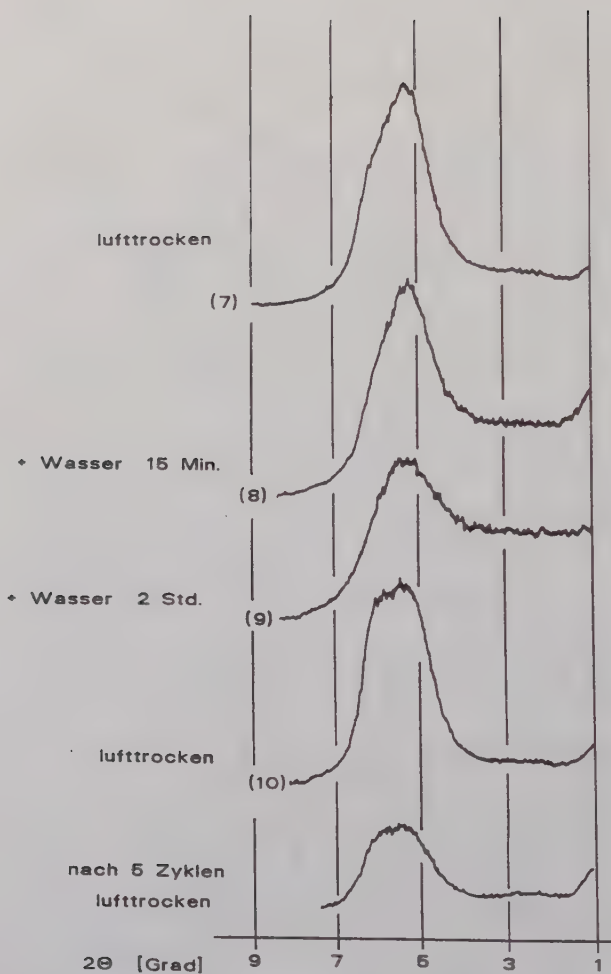


Abb. 29b: Röntgendiffraktogramme einer $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{Py}^+$ -belegten Montmorillonitprobe für verschiedene Trocknungszustände und bei erneuter "Quellung" mit Wasser

flex auf. Diese Reflexform kann möglicherweise durch die Überlagerung von zwei Einzelreflexen entsprechend ca. 14,5 und ca. 17,3 gedeutet werden, dies würde bedeuten, daß durch einen "Quellungs"- und Trocknungszyklus eine partielle "Entmischung" der Präparate in Teilbereiche mit einer Einfach- und einer Doppelschicht stattfinden können. Durch nochmaliges Durchlaufen dieses Zyklus (Abbildung 29b) tritt dieser Effekt noch deutlicher auf. Auch nach zwei Stunden Einwirkungszeit ist die Intensitätsabnahme des Hauptreflexes relativ gering. Allerdings steigt der Untergrund bei $2\theta < \text{ca. } 4^\circ$ mit zunehmender Einwirkungsdauer des Wassers stark an. Er verschwindet wieder beim Trocknen, wobei gleichzeitig die Intensität der Reflexe zwischen $2\theta = \text{ca. } 4,5^\circ$ und $\text{ca. } 6,5^\circ$ wieder stark zunimmt. Werden solche Bewässerungs- und Trocknungszyklen an der gleichen Probe noch mehrmals durchlaufen, so ändert sich der Reflexform im lufttrockenen Zustand nur mehr wenig (Abb. 29b, Nr. 10).

Es treten hier offensichtlich mehr oder weniger irreversible Alterungsphänomene auf. Da dabei der mittlere Schichtabstand im lufttrockenen Zustand abnimmt, müssen gewisse Ordnungsphänomene zur Wirkung kommen. Diese stehen im Gegensatz zu vielen anderen Erfahrungen mit Montmorilloniten. Bei diesen sind Entquellungs- und Quellungsvorgänge bei Montmorilloniten in der Regel reversibel. Fälle, in welchen die Proben von der Herstellung her zunächst einen hohen Schichtabstand aufweisen, dieser bei der Trocknung dann erniedrigt und bei der anschließenden Wiederbefeuchtung nicht wieder erhöht wird, sind noch nicht näher studiert worden. Mit kleinen anorganischen Zwischenschichtkationen ist auch kein derartiger Fall bekannt. Wenn eine Gitterkontraktion auftritt, dann ist diese auch bereits unter der Gleichgewichtslösung zu beobachten.

Im vorliegenden Fall könnte man wie erwähnt daran denken, daß mit der Austrocknung die flexiblen Kationen eine dichteste Packung erreichen. Da ihre Hydratationsenthalpie mit Wasser sehr klein ist - es handelt sich nur um die Solvation der Pyridiniumkationen und der Ethersauerstoffatome - kann die Aktivierungsenergie für die Aufweitung nicht mehr aufgebracht werden. Im vorliegenden Fall ist wie bei den Schichtsilicaten zu beachten, daß die Siloxan-Sauerstoffatome, welche die Silicatschicht zum Schichtzwischenraum hin begrenzen, relativ wenig hydrophil sind. Besonders deutlich

zeigt sich das an den völlig ungeladenen Schichtgittern von Pyrophyllit und Talk.

Überraschend ist, daß sich mit dem Ordnungsvorgang im vorliegenden Fall eine Aufspaltung in zwei Reflexe andeutet. Da in den verwendeten Montmorilloniten die Ladungsverteilung nicht einheitlich ist, könnte man erwarten, daß die für den Schichtabstand charakteristische Interferenz sich mehr oder weniger kontinuierlich verschiebt entsprechend einer statistischen Sequenz von Doppel- und Einfachschicht. Das hier genau gegenteiliges Verhalten auftritt, ist nur zu verstehen, wenn keine streng statistische Verteilung vorliegt. Einer solchen Annahme widerspricht allerdings die ermittelte Ladungsdichteverteilung. Diese müßte für den Fall einer Entmischung binodal sein, eine Andeutung dafür liegt jedoch nicht vor [35]. Um zu einem besseren Verständnis zu kommen, schien es daher interessant zu prüfen, ob eventuell nichtwässrige Flüssigkeiten, insbesondere organische Moleküle mit einem hohen Dipolmoment, günstigere Solvatationseigenschaften aufweisen und damit eine Schichtaufweitung ermöglichen. Zu diesem Zweck wurden an ausgewählten Präparaten Quellungsversuche mit verschiedenen polaren Verbindungen durchgeführt.

3.1.2. Quellungsversuche

Für die Durchführung der Quellungsversuche wurde jeweils eine kleine Menge des Montmorillonitpräparats (ca. 100 mg) mit der jeweiligen Verbindung getränkt und in verschlossenen Gefäßen 48 Stunden bei 60 Grad Celsius zur Einstellung des Quellungsgleichgewichtes im Trockenschrank aufbewahrt. Zur Röntgenaufnahme wurde abgekühlt und der Anteil der überschüssigen Flüssigkeit durch Abpressen zwischen Filterpapier erniedrigt.

3.1.2.1. Quellung $\text{Me}(\text{EO})_3\text{Py}^+$ -belegter Präparate

In Abbildung 30 sind die Röntgendiffraktogramme solcher Quellungsversuche eines mit $\text{Me}(\text{EO})_3\text{Py}^+$ belegten Montmorillonitpräparats zusammengestellt.

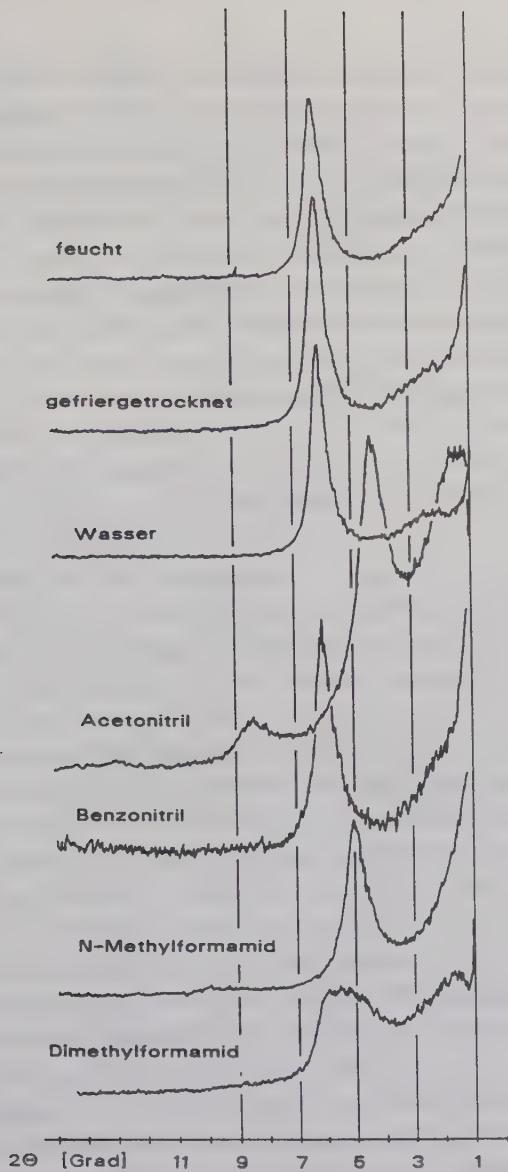


Abb. 30: Röntgendiffraktogramme der Quellungsversuche von $\text{Me(EO)}_3\text{Py}^+$ -belegtem Montmorillonit

Wie bereits erwähnt, erfolgt mit Wasser keine deutliche Schichtaufweitung; die Diffraktogramme des gefriergetrockneten und des mit Wasser versetzten Präparats sind weitgehend identisch. Eine deutliche Quellung erfolgt mit Acetonitril. Die intensive Interferenz der Ausgangsverbindung bei $2\theta = 6,2$ Grad ist völlig verschwunden. An deren Stelle ist eine neue intensive Interferenz bei $2\theta = 4,3$ Grad aufgetreten. Daneben finden sich weitere Interferenzen bei $2\theta = \text{ca. } 1,5$ und $8,3$ Grad. Insgesamt zeigt das Diagramm typische Interferenzen für ein mixed-layer-System. Unter den angewandten Bedingungen können praktisch nur OOI-Interferenzen auftreten. Diese sind hier durch zwei Eigenschaften charakterisiert:

1. Sie passen nicht zu einer einfachen integralen Reihe, für die gilt:

$$l \cdot d = \text{const.}$$

2. Die einzelnen "Ordnungen" l unterscheiden sich sehr stark in ihrer Schärfe. Nur die Interferenz bei $2\theta = 4,3$ Grad ist scharf, die Interferenzen bei $2\theta = \text{ca. } 1,5$ Grad und $8,3$ Grad sind sehr breit und zu größeren bzw. kleineren 2θ -Winkeln hin stark ausgeschwänzt.

Da bei den Befeuchtungs- und Trocknungszyklen eine Entmischung angedeutet war, ist es naheliegend, auch hier auf Zweiphasigkeit zu überprüfen. Für die eine Phase ergäbe sich dann ein Schichtabstand von $\text{ca. } 20,3 \text{ \AA}$. Die beiden anderen Interferenzen müßte man als erste und sechste Ordnung der zweiten Phase ansprechen. Eine solche Aufteilung wäre aber rein willkürlich.

Erstaunlich ist, daß sich Benzonitril ganz anders als Acetonitril verhält. Hier tritt keine Intercalation auf. Das Röntgendiagramm unterscheidet sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht von dem der gefriergetrockneten Ausgangsprobe.

Mit N-Methylformamid tritt dagegen wieder eine deutlich Schichtaufweitung ein. Die ursprüngliche Interferenz bei $2\theta = 6,2$ Grad verschwindet vollständig; an ihrer Stelle tritt eine nun relativ scharfe Interferenz bei $2\theta = 5$ Grad auf. Dies entspricht einem Schichtabstand von $17,7 \text{ \AA}$. Das Δd zur gefriergetrockneten Probe beträgt $\text{ca. } 3,2 \text{ \AA}$. Diese Abstandserhöhung ist

ähnlich wie diejenige, welche bei der Intercalation von N-Methylformamid in Kaolinit oder anderen Schichtsilicaten erhalten wird [26]. Sie entspricht dem Platzbedarf für eine monomolekulare Schicht.

Im Gegensatz zum N-Methylformamid führt die Reaktion mit Dimethylformamid zu einem wenig definiertem Produkt. Daß eine Schichtaufweitung auftritt, steht außer Zweifel, die breiten Interferenzen sind aber nicht einfach zu deuten. Die sehr breite Interferenz im Bereich $2\theta = \text{ca. } 4 \text{ bis } 6,5 \text{ Grad}$ kann möglicherweise durch eine Überlagerung von zwei Reflexen erklärt werden. Ein Reflex bei $2\theta = \text{ca. } 6,2 \text{ Grad}$ würde hierbei dem Schichtabstand der gefriergetrockneten Probe ($\text{ca. } 14,3 \text{ \AA}$), der zweite Reflex dem der N-Methylformamid-gequollenen Probe ($\text{ca. } 5 \text{ Grad}$ entsprechend $\text{ca. } 17,7 \text{ \AA}$) entsprechen. Diese Deutung ist jedoch nicht zwingend.

In der Tabelle 20 sind die erhaltenen d-Werte im Bereich $2\theta = 1-9 \text{ Grad}$ ohne weiteren Kommentar zusammengestellt.

3.1.2.2. Quellung mit $\text{Me(EO)}_{7,5}\text{Py}^+$ -belegten Präparaten

Ein ähnliches Verhalten zeigt ein mit $\text{Me(EO)}_{7,5}\text{PyMes}$ belegtes Präparat. Die entsprechenden Diffraktogramme sind in Abbildung 31, die Schichtabstände in Tabelle 20 zusammengestellt. Auch bei diesem Präparat erfolgt mit Wasser keine Quellung.

Acetonitril zeigt bei dieser Probe ähnliche Quellungseigenschaften wie mit $\text{Me(EO)}_3\text{Py}^+$ -Ionen belegter Montmorillonit. Der Reflex bei $2\theta = 6,2 \text{ Grad}$ verschwindet vollständig, die neuen Interferenzen passen wiederum nicht zu einer einfachen integralen Reihe. Die erhaltenen d-Werte sind mit den Werten der $\text{Me(EO)}_3\text{PyMes}$ -belegten Probe nahezu identisch. Dies deutet darauf hin, daß ein Schichtabstand von $20,3 \text{ \AA}$ im wesentlichen durch die Anordnung der Acetonitrilmoleküle bedingt und nicht von der Art des Kations beeinflusst wird.

Mit N-Methylformamid tritt wie im Falle des $\text{Me(EO)}_3\text{PyMes}$ -belegten Präparats ein relativ scharfer Reflex bei $2\theta = \text{ca. } 5,0 \text{ Grad}$ auf, dies entspricht wiederum einer Schichtaufweitung um $\text{ca. } 3,2 \text{ \AA}$. Der ursprüngliche Reflex ($d=14,3 \text{ \AA}$) verschwindet vollständig.

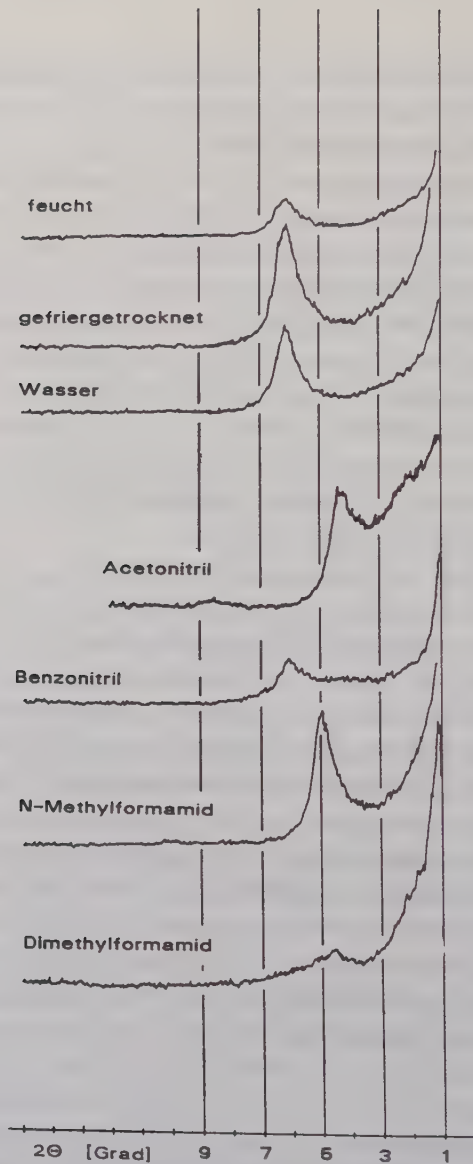


Abb. 31: Röntgendiffraktogramme der Quellungsversuche von $\text{Me}(\text{EO})_{7.6}\text{Py}^+$ -belegtem Montmorillonit

Bei der Quellung mit Dimethylformamid wird ein relativ wenig definiertes Präparat erhalten. Das Diffraktogramm weist einen sehr breiten Reflex im Bereich $2\theta = \text{ca. } 5^\circ$ auf, im Bereich $2\theta = \text{ca. } 2^\circ$ ist eine Schulter im steilen Anstieg zu kleinen Winkeln hin erkennbar.

3.1.2.3. Quellung $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{Py}^+$ -belegter Präparate

In Abbildung 32 sind die Röntgendiffraktogramme eines maximal mit $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{Py}^+$ -belegten Montmorillonitpräparats nach Zugabe der verschiedenen Quellungsreagenzien zusammengefaßt. Insgesamt ähneln die Diagramme den beiden in den Abbildungen 30 und 31 besprochenen, die mit kürzerkettigen Polyglykolether-Pyridinium-Kationen erhalten worden waren. Eine eindeutige Erhöhung des Schichtabstands tritt wiederum bei der Behandlung der Proben mit Acetonitril, N-Methylformamid und Dimethylformamid auf. Mit Dimethylformamid wird ein wenig definiertes Präparat erhalten. Das Röntgendiagramm dieser Probe weist zwei sehr breite Reflexe im Bereich $2\theta = \text{ca. } 4^\circ$ bis $6,5^\circ$ sowie $2\theta = \text{ca. } 1,5^\circ$ bis 3° auf. Der erstere Reflex kann möglicherweise durch Überlagerung des ursprünglichen Reflexes der gefriergetrockneten Probe ($2\theta = 6,2^\circ$ entsprechend $\text{ca. } 14,3 \text{ \AA}$) und eines Reflexes bei einem 2θ -Winkel von $\text{ca. } 5^\circ$ entsprechend $\text{ca. } 17,7 \text{ \AA}$ gedeutet werden. Ein Schichtabstand von $\text{ca. } 17,7 \text{ \AA}$ wird bei diesem Präparat auch analog zu den beiden kürzerkettigen Polyglykolether-Pyridinium-Salzen nach der Quellung mit N-Methylformamid erhalten. Der Schichtabstand des Acetonitril-gequollenen Präparats ist wiederum unabhängig von der Kettenlänge des eingetauschten Pyridiniumsalzes; auch bei diesem Präparat ergibt sich aus dem Hauptreflex ein Schichtabstand von $\text{ca. } 20,3 \text{ \AA}$. Die Schichtabstände der mit verschiedenen Quellungsreagenzien behandelten Präparate sind in Tabelle 20 zusammengefaßt.

In Abbildung 33 sind die Röntgendiffraktogramme einer Acetonitril-gequollenen $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{PyMes}$ -belegten Probe für verschiedene Trocknungszustände dargestellt. Auch hier liegen wieder sehr komplexe Verhältnisse vor. Zunächst wird eine sehr starke Intensitätserhöhung bei sehr kleinen 2θ -Winkeln beobachtet neben einer intensiven breiten Interferenz $2\theta = 4^\circ$ bis $4,5^\circ$.

Grad. Diese Interferenz verändert mit dem Austrocknen ihre Lage und wird schärfer. Gleichzeitig tritt vorübergehend bei $2\theta = \text{ca. } 2,5$ Grad ein neues Intensitätsmaximum auf, das beim weiteren Trocknen schließlich verschwindet. Eine eingehendere Deutung ist vorläufig nicht möglich.

Probe/Quellungs- mittel	Verwendetes Polyglykolether-Pyridiniumsalz					
	Me(EO) ₃ PyMes		Me(EO) _{7,6} PyMes		Me(EO) ₁₂ PyMes	
	2 θ	d	2 θ	d	2 θ	d
Probe feucht	6,2	14,3	6,25	14,1	6,25	14,1
gefriergetrocknet	6,2	14,3	6,25	14,1	6,25	14,1
♦ Wasser	6,2	14,3	6,25	14,1	6,25	14,1
♦ Acetonitril	8,4	10,5	8,5	10,4	8,5	10,4
	4,35	20,3	4,35	20,3	4,4	20,1
	1,5	58,9	1,8	49,1	1,7	52
♦ Benzonitril	6,1	14,5	6,2	14,3	6,2	14,3
♦ N-Methylform- amid	5,05	17,5	5,0	17,7	5,05	17,5

Tab. 20: 2θ -Winkel und Schichtabstände von $\text{Me(EO)}_3\text{Py}^+$ -, $\text{Me(EO)}_{7,6}\text{Py}^+$ - und $\text{Me(EO)}_{12}\text{Py}^+$ -belegten Montmorillonitpräparaten im feuchten und gefriergetrockneten Zustand und nach der Quellung mit Wasser, Acetonitril, Benzonitril und N-Methylformamid. Quellungen mit Dimethylformamid sind in dieser Tabelle wegen der schlecht definierten Präparate nicht berücksichtigt.

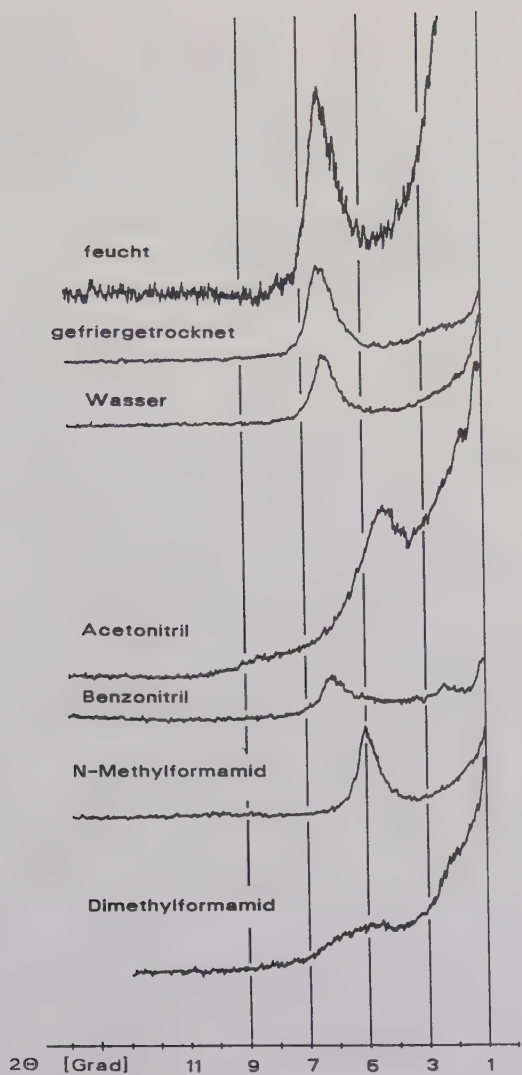


Abb. 32: Röntgendiffraktogramme der Quellungsversuche von $\text{Me(EO)}_{12}\text{Py}^+$ -belegtem Montmorillonit

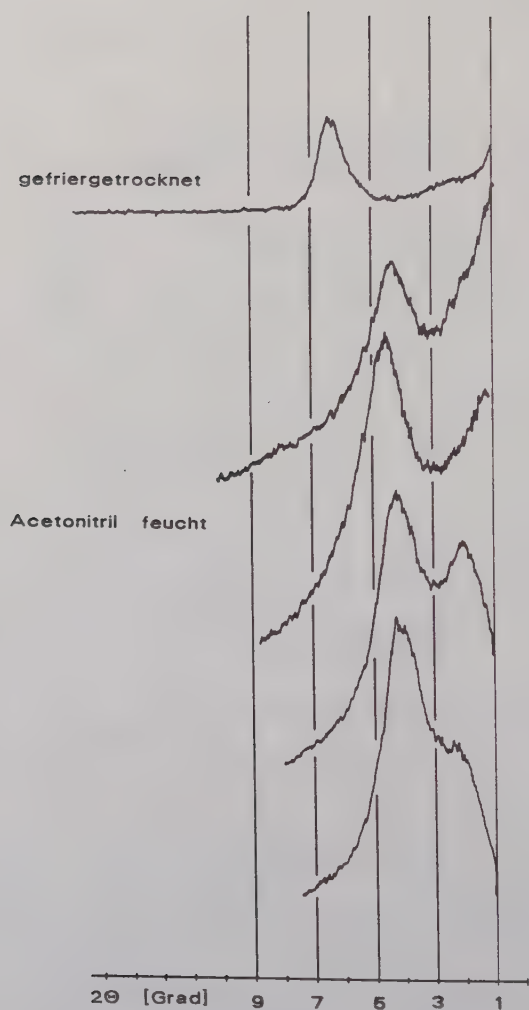


Abb. 33: Röntgendiffraktogramme von Acetonitril-gequollenem $\text{Me(EO)}_{12}\text{Py}^+$ -belegtem Montmorillonit für verschiedene Trocknungszustände

3.1.2.4. Weitere Quellungsversuche

Neben den quartären Pyridiniumsalzen der Polyethylenglykolmonomethylether wurden analoge Versuche zum Verhalten von mit quartären AV-Produkten belegten Montmorillonitpräparaten durchgeführt. Als Kationen wurden ein Polyalkylenoxidaddukt mit einem reinen Ethylenoxidanteil (quat. AV 5685; N,N-Bis(aminopropyl)-methylamin + 21 EO), ein Addukt mit einem reinem Propylenoxidanteil (quat. AV 5664; Dimethylethanolamin + 11,6 PO) sowie ein Addukt mit einem PO- und einem EO-Block (quat. AV 5661; n-Butylamin + 6 PO + 7,4 EO) ausgewählt. Die Röntgendiffraktogramme sind in den Abbildungen 34 bis 36 zusammengestellt.

In den Abbildungen 34 bis 36 sind außer den in den bisherigen Abbildungen zu den Quellungsversuchen aufgeführten Lösungsmitteln noch Methanol und Dimethylsulfoxid berücksichtigt. Die Methanol-behandelten Präparate zeigen wie die Wasser-behandelten keine Schichtaufweitung gegenüber dem gefriergetrockneten Zustand. Mit Dimethylsulfoxid findet eindeutig eine Quellung statt, die gallertartigen Präparate enthalten allerdings zu wenig streufähige Substanz, um auswertbare Röntgendiagramme zu liefern.

Das mit dem reinen kationischen Polyethylenoxidderivat AV 5685 q. belegte Präparat (Abb. 34) zeigt ein ähnliches Quellungsverhalten wie die in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Polyethylenglykol-Pyridinium-belegten Montmorillonitpräparate. Eine Schichtaufweitung erfolgt bei der Behandlung mit Acetonitril, das Röntgendiagramm weist allerdings auf ein wenig definiertes Präparat hin. Der sehr breite unsymmetrische Reflex zeigt ein Maximum bei einem 2θ -Winkel von ca. 5 Grad entsprechend einem Schichtabstand von ca. 17,7 Å. Nach der Quellung mit N-Methylformamid wird ein entsprechender Reflex erhalten, ebenso nach der Quellung mit Dimethylformamid.

Bei den kationischen Polyalkylenoxidderivaten mit einem Polypropylenoxidanteil (Abbildungen 35 und 36) sind die Verhältnisse komplizierter. Mit diesen Kationen belegte Montmorillonitpräparate im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Präparaten auch eine deutliche Schichtaufweitung nach der Quellung mit Benzonitril. Der Hauptreflex der gequollenen Präparate liegt sowohl im Falle von Acetonitril als auch von Benzonitril bei einem 2θ -Winkel von ca. 4,1 Grad. Dies entspricht gegenüber den gefriergetrockneten

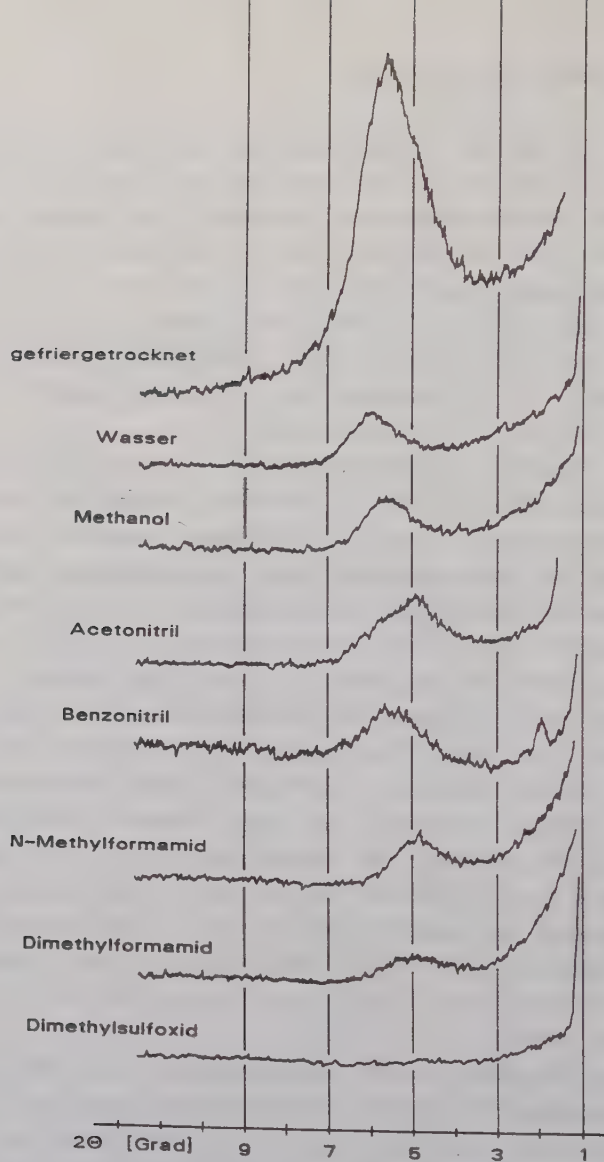


Abb. 34: Röntgendiffraktogramme der Quellungsversuche von quat. AV 5685-belegtem Montmorillonit (AV 5685: *N,N*-Bis(aminopropyl)-methylamin + 21 EO, quaterniert mit *p*-Toluolsulfonsäuremethylester)

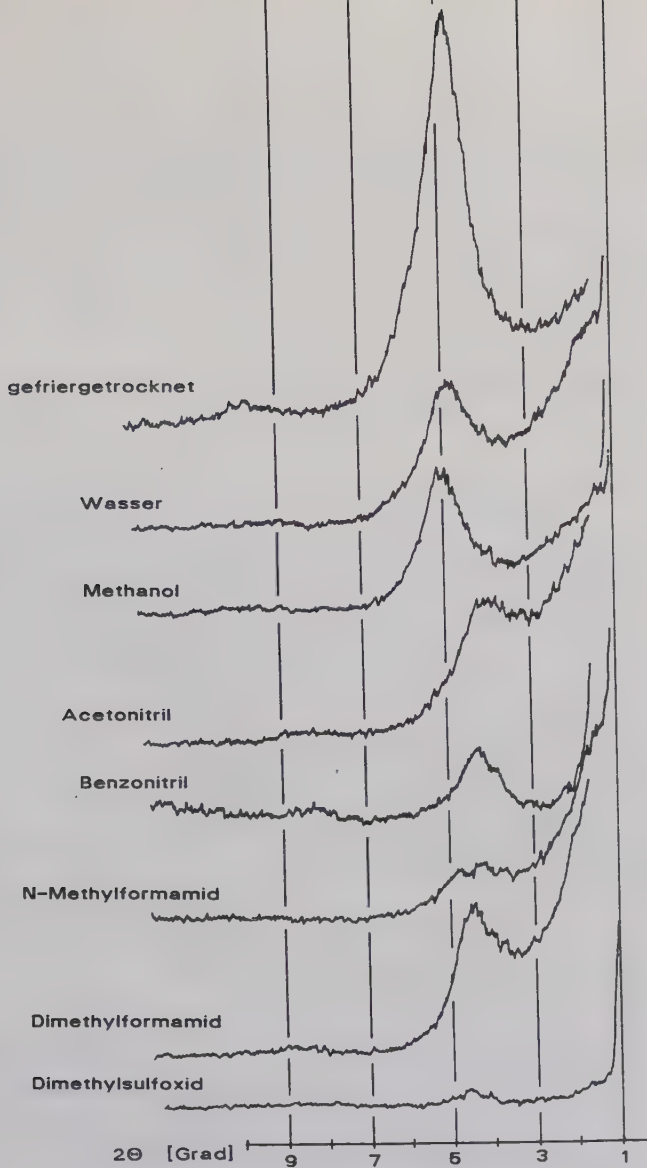


Abb. 35: Röntgendiffraktogramme der Quellungsversuche von quat. AV 5664-belegtem Montmorillonit (AV 5664: Dimethylethanolamin + 11,6 PO, quaterniert mit *p*-Toluolsulfonsäuremethylester)

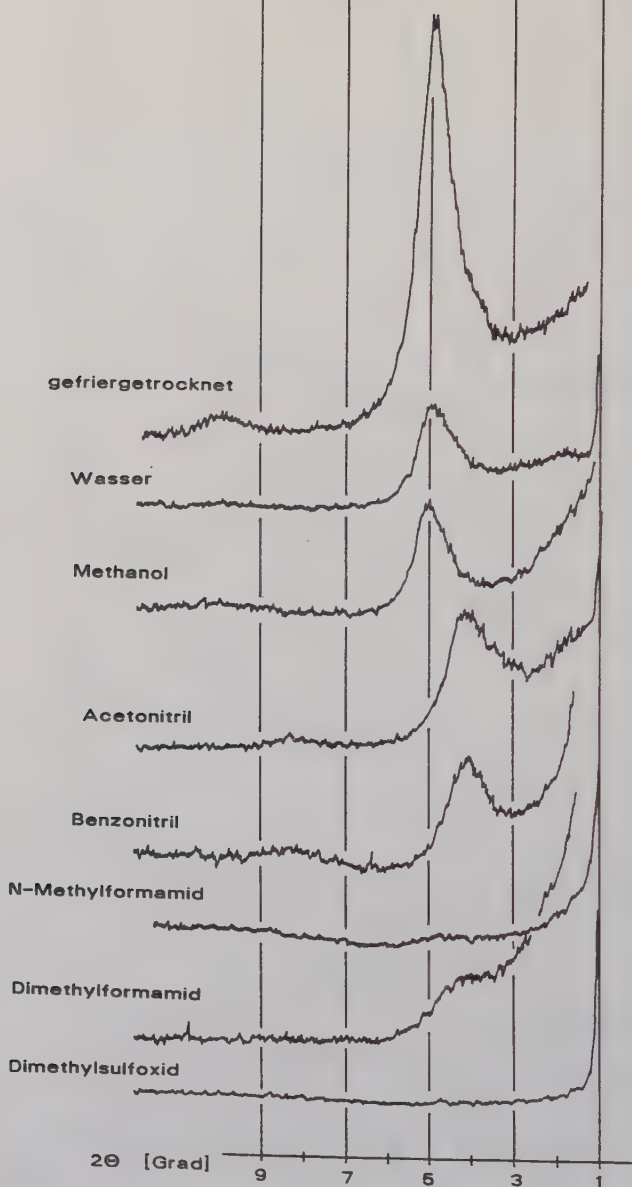


Abb. 36: Röntgendiffraktogramme der Quellungsversuche von quat. AV 5661-belegtem Montmorillonit (AV 5661: *n*-Butylamin + 6 PO + 7,4 EO, quaterniert mit *p*-Toluolsulfonsäuremethylester)

Präparaten (Schichtabstand ca. 17,8 bis 18 Å) einer Schichtaufweitung von ca. 3,6 Å, d.h. der Platzbedarf der eingelagerten organischen Moleküle entspricht einer monomolekularen Schicht.

Insgesamt sind allerdings bei den in Abbildung 34 bis 36 beschriebenen Röntgendiagrammen die erhaltenen Reflexe so stark verbreitert, daß eine weitergehende Diskussion wenig zweckmäßig erscheint. Daß bei den hier beschriebenen kationischen AV-Produkten die Verhältnisse ungünstiger liegen als im Falle der vorher beschriebenen Polyglykolether-Pyridinium-Salze, ist verständlich, weil hier weniger einheitliche Präparate vorliegen.

Wie bereits erwähnt stellt Acetonitril ein gutes Quellungsmittel für sämtliche hier untersuchten Präparate dar. Acetonitril ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar; daher erscheint es denkbar, daß durch Versetzen eines Acetonitril-gequollenen Präparats mit Wasser eine Redispersierung der Schichtsilicat-Polyglykoletheraddukt-Komplexe erreicht werden kann. Versuche hierzu wurden mit $\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$, $\text{Me}(\text{EO})_{7,5}\text{PyMes}$ und $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{PyMes}$ durchgeführt. Die Tonmenge betrug bei diesen Versuchen pro Probe ca. 100mg, vorgequollen wurde mit ca. 1ml Acetonitril. Zu diesem vorgequollenen Präparat wurden bestimmte Mengen Wasser zugegeben und zur Einstellung des Quellungsgleichgewichts 24 Stunden bei 60 Grad Celsius im Trockenschrank aufbewahrt. In Tabelle 21 sind die Schichtabstände der $\text{Me}(\text{EO})_{7,5}\text{PyMes}$ -belegten Probe in Abhängigkeit von der zugegebenen Wassermenge aufgeführt.

Schichtabstand (Å)

gefriergetrocknet	14,3
+ Acetonitril	21,0
+ 0,3 ml Wasser	24,5
+ 0,5 ml Wasser	26,0
+ 3,0 ml Wasser	ca. 15 Å / ca. 44 Å

Tab. 21: Schichtabstände in mit Acetonitril und Wasser gequollenen $\text{Me}(\text{EO})_{7,5}\text{PyMes}$ -belegten Montmorillonitproben

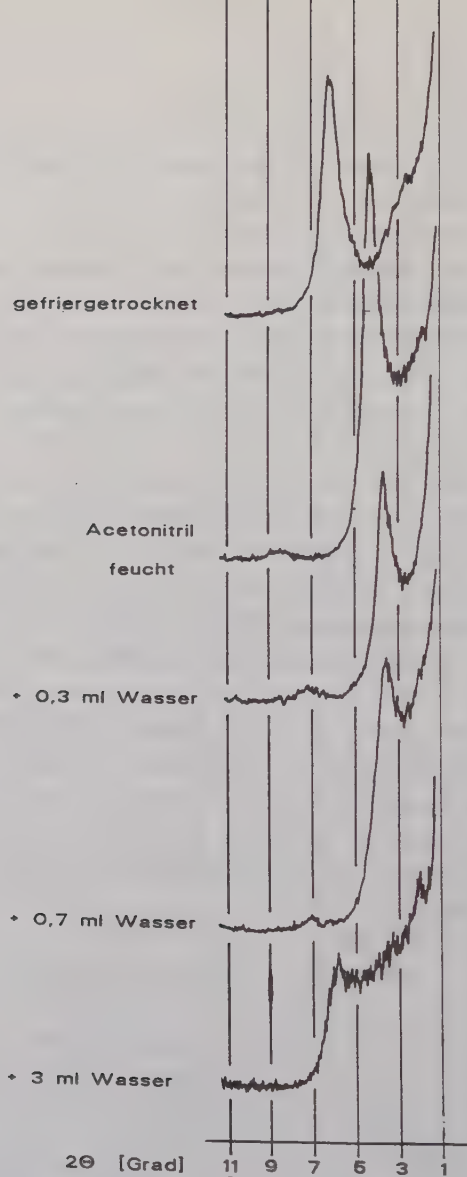


Abb. 37: Diffraktogramme von $\text{Me(EO)}_{7,6}\text{PyMes}$ -belegten Montmorillonitpräparaten bei Quellung mit Acetonitril und anschließender Wasserzugabe für verschiedene Wassermengen

Als Beispiel sind in Abbildung 37 die Diffraktogramme der Quellungsversuche mit $\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{PyMes}$ zusammengestellt. Abbildung a) zeigt zum Vergleich erneut das Diffraktogramm der gefriergetrockneten Polyglykolether-Pyridinium-belegten Probe mit einem Schichtabstand von ca. $14,3 \text{ \AA}$. Die mit Acetonitril gequollene Probe (Abb. b)) weist eine Schichtaufweitung auf ca. $21 \text{ \AA}$ auf, mit zunehmender Wasserzugabe (0,3 bzw. 0,5 ml, Abb. c) bzw. d)) steigt der Schichtabstand auf ca. $24,5$ bzw. $26 \text{ \AA}$ an. Bei der Zugabe einer größeren Wassermenge flokt das Präparat. Abbildung e) zeigt das Röntgendiffraktogramm der feuchten Probe nach der Zugabe von 3 ml Wasser. Ein Reflex bei $2\theta = \text{ca. } 2 \text{ Grad}$ und der hohe Untergrund zwischen $2\theta = \text{ca. } 3 \text{ und } 5 \text{ Grad}$ weisen auf einen stark gequollenen Zustand hin, es ist allerdings bereits der Reflex der gefriergetrockneten Probe bei $2\theta = \text{ca. } 6 \text{ Grad}$ deutlich erkennbar. Ab einer bestimmten Wasserzugabe zeigt das System eine deutliche Tendenz, den ursprünglichen Zustand mit einem relativ geringen Schichtabstand und dementsprechend aufgespreiteten Polyglykolether-Pyridinium-Molekül wieder herzustellen. Bei größeren zugegebenen Wassermengen ist makroskopisch auch eine Flockung der Systeme festzustellen.

In Abbildung 38 sind die Diffraktogramme der Acetonitril- und Wasser-gequollenen $\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$ - und $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{PyMes}$ -belegten Präparate zusammengestellt. Oben sind die Diffraktogramme der gefriergetrockneten Präparate dargestellt (a), darunter die Diagramme der mit Acetonitril gequollenen Präparate (b). Für beide verwendete Polyglykolether-Pyridiniumsalze ergibt sich wie bereits erwähnt ein Schichtabstand von ca. $20,5 \text{ \AA}$.

Nach der Zugabe von 0,3, 0,6 und 1 ml Wasser pro Probe wurden die Diffraktogramme (c) bis (e) erhalten. Im Falle der mit $\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$ belegten Probe ist keine Verschiebung des Reflexes zu kleineren 2θ -Winkeln hin zu beobachten, die Intensität des Hauptreflexes nimmt mit zunehmender Wassermenge deutlich ab. Im Diagramm (e) ist kein auswertbarer Reflex mehr erkennbar. Die mit einem "Polymer"-kation mit einer mittleren EO-Zahl 12 belegte Probe zeigt hier ein deutlich anderes Verhalten. Analog zu der vorher beschriebenen $\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{PyMes}$ -belegten Probe verschiebt sich der Hauptreflex mit zunehmender Wassermenge zu kleineren 2θ -Winkeln. Probe (c) weist einen Schichtabstand von ca. $24,5 \text{ \AA}$ auf, Probe (d) zeigt neben

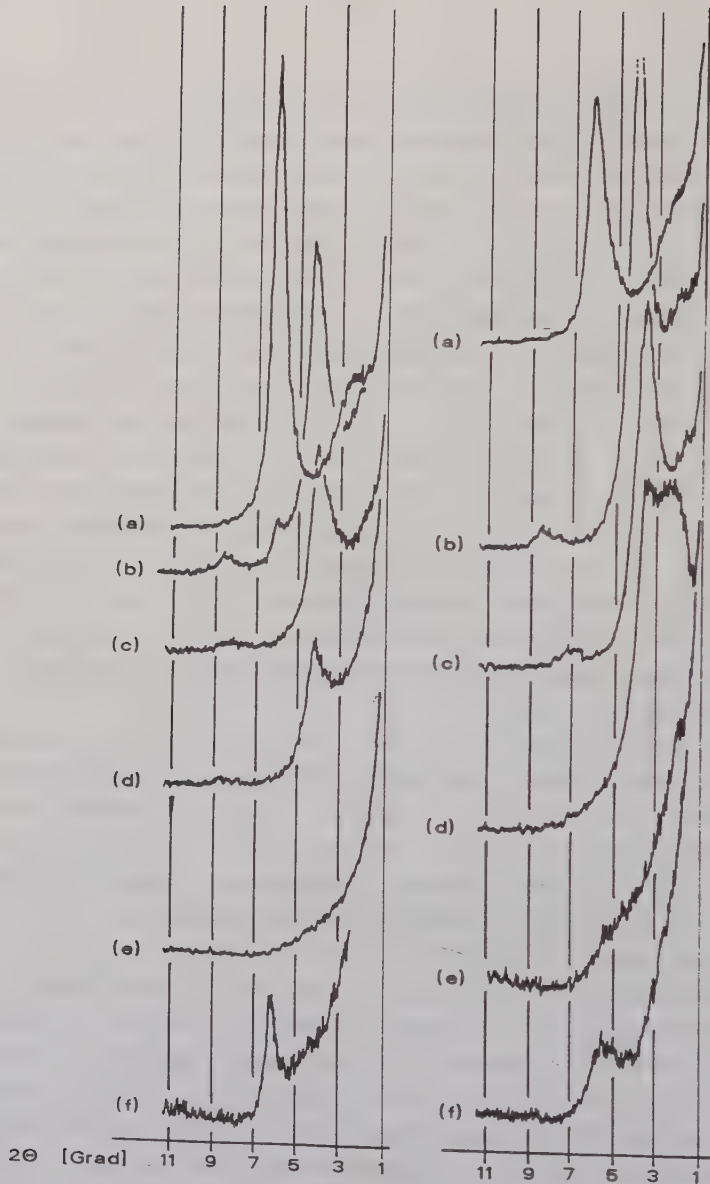


Abb. 38: Diffraktogramme von $\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes-}$ und $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{PyMes-}$ belegten Montmorillonitpräparaten bei Quellung mit Acetonitril und anschließender Wasserzugabe für verschiedenen Wassermengen

diesem Reflex einen zweiten, der einem Schichtabstand von ca. 35 Å entspricht. In Probe (e) sind keine auswertbaren Reflexe mehr vorhanden. Die Diagramme (f) wurden von den etwas angetrockneten Präparaten angefertigt. Während sich in der $\text{Me(EO)}_3\text{PyMes}$ -belegten Probe wieder der ursprünglichen Reflex gefriergetrockneten Probe andeutet, weist das Diagramm der $\text{Me(EO)}_{12}\text{PyMes}$ -belegten Probe einen Reflex bei $2\Theta = \text{ca. } 4,5$ bis 6 Å auf. Ein Reflex in diesem 2Θ -Bereich wird auch bei luftgetrockneten Proben mit hohem Eintauschgrad beobachtet. Auf diesen Befund wird bei der Besprechung der Röntgenuntersuchungen an Proben mit unterschiedlichen Eintauschgraden (Kapitel C.II.3.2.) näher eingegangen.

3.2. Röntgendiagramme und Eintauschgrad

Um nähere Informationen zu erhalten, sollten auch die einzelnen Proben aus der Bestimmung der Eintauschisothermen röntgenographisch untersucht werden. Die Abtrennung dieser Proben von der Gleichgewichtslösung erfolgte wie bereits erwähnt durch Druckfiltration. Wegen der geringen Silicatmenge konnten von den feuchten Proben in den meisten Fällen keine brauchbaren Röntgendiagramme erhalten werden. Daher wurden die Proben an der Luft aufbewahrt, sie trockneten dabei auf das Filter auf und wurden dann im lufttrockenen Zustand untersucht. Mit dieser Technik wird ein Fehler eingeschleppt. Im austrocknenden Flüssigkeitsfilm um die Montmorillonitkristalle erhöht sich die Konzentration der noch vorhandenen einzutauschenden Ionen. Dadurch kann sich das Eintauschgleichgewicht verschieben. Der gemessene Schichtabstand kann deshalb einem höheren Austauschgrad entsprechen. Der Fehler sollte allerdings nicht groß sein, weil bei der Druckfiltration der verbleibende Flüssigkeitsanteil nur mehr sehr gering ist.

Als weitere Schwierigkeit kommt hinzu, daß bei höheren Austauschgraden die feuchten Proben besonders schnell austrocknen und relativ elastische, kunststoffähnliche Massen liefern. Ein Zerreiben der Präparate führt zu einer starken Reflexverbreiterung, so daß es sinnvoll erschien, die Folien direkt auf dem Träger zuzuschneiden und aufzupressen. Auf diese Weise konnten relativ gut auswertbare Diffraktogramme erhalten werden.

3.2.1. Eintausch von $\text{Me}(\text{EO})_3\text{Py}^+$ -Ionen

In Abbildung 39 sind die Diffraktogramme einiger Proben der Eintauschisotherme mit $\text{Me}(\text{EO})_3\text{Py}^+$ -Kationen zusammengestellt. Neben den Diffraktogrammen sind die jeweils eingetauschten Mengen in mval/100g Ton angegeben.

Die unterste Abbildung zeigt das Diffraktogramm einer mit ca. 5 mval/100g belegten Probe. Die CEC des verwendeten Montmorillonits beträgt wie erwähnt ca. 105 mval/100g, es sind also weniger als 5% der Natriumionen gegen Polyglykolether-Pyridinium-Ionen eingetauscht. Das Diffraktogramm

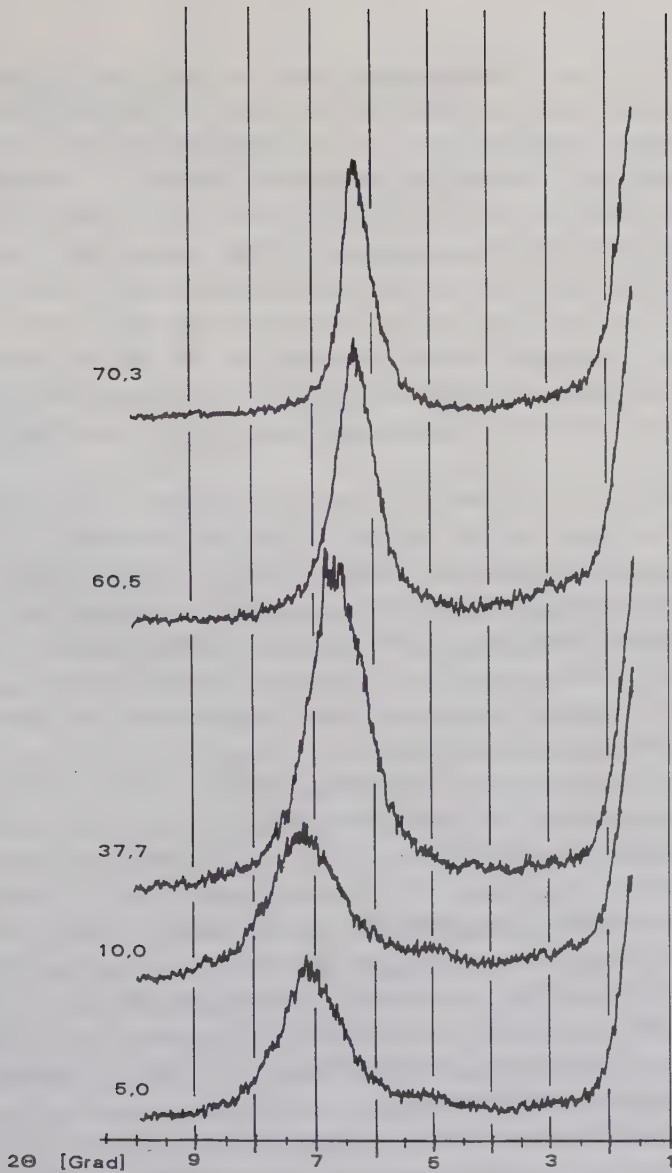


Abb. 39: Röntgendiffraktogramme der Proben der Eintauschisotherme von $\text{Me(EO)}_3\text{PyMes}$, die Zahlen neben den Diffraktogrammen geben die eingetauschten Mengen in mval/100g an.

weist einen breiten Reflex mit einem Maximum bei $2\Theta = \text{ca. } 7,1^\circ$ auf entsprechend einem Schichtabstand von $\text{ca. } 12,5 \text{ \AA}$. Ein fast identisches Diffraktogramm liefert die Probe mit einer eingetauschten Menge von $\text{ca. } 10 \text{ mval/100g}$. Im Bereich der eingetauschten Mengen an Pyridiniumsalz zwischen 5 und 10 mval/100 g ist der Schichtabstand offenbar von der Pyridiniumsalz-Konzentration unabhängig. Ein Schichtabstand von 12,5 bis 12,8 $\text{\AA}$ wird auch für lufttrockenen reinen Natriummontmorillonit gefunden. Es könnte daher sein, daß bei den niedrigen Austauschgraden die eingetauschten organischen Kationen überwiegend an der äußeren Oberfläche liegen, so daß der Schichtabstand noch durch die in der Ausgangsprobe vorhandenen Natriumionen bestimmt wird. Dieser Schluß ist aber nicht zwingend.

Auffallend ist, daß bei diesen niedrigen Austauschgraden eine erhöhte Intensität im Bereich von $2\Theta = 4,8$ bis $5,5^\circ$ zu beobachten ist. In der Abbildung 38 ist darauf durch Pfeile hingewiesen. Es läßt sich daher eine zweite Deutungsmöglichkeit nicht sicher ausschließen. Es könnte sein, daß einige Kristalle schon weiterreagiert haben und das Röntgendiagramm einem statistischen Gemenge entspricht. Gegen diese letztere Annahme spricht allerdings, daß auch bei den relativ hohen Eintauschgraden die Schichtabstände maximal $\text{ca. } 14,2 \text{ \AA}$ werden.

Für den statistischen Einbau der Pyridiniumkationen in einzelne Schichtzwischenräume sprechen die Röntgendiagramme bei Eintauschgraden von 36 und 57% ($\text{ca. } 38$ und $\text{ca. } 60 \text{ mval/100g}$). Die "001"-Interferenz verschiebt sich allmählich zu kleineren 2Θ -Winkeln. Die Halbwertsbreite ist groß, sie wird beim höchsten Eintauschgrad niedriger. Eine ideale statistische Verteilung kann sicher nicht vorliegen, weil die Interferenz für einen Eintausch von $\text{ca. } 38 \text{ mval/100g}$ zu kleineren 2Θ -Winkeln hin stark unsymmetrisch ist. In diesem Falle könnte man sogar an die Überlagerung zweier Reflexe denken. Der d-Wert beim höchsten Eintauschgrad scheint gut definiert zu sein. Hier ist die Halbwertsbreite relativ gering.

Berücksichtigt man die bisher beschriebenen Ergebnisse, so wird klar, daß die in Tabelle 23 zusammengestellten "Schichtabstände" in Abhängigkeit von der ausgetauschten Menge nicht sehr genau und in der Deutung problematisch sind.

eingetauschte Menge (mval/100g)	Schichtabstand (Å)
5,0	12,5
10,0	12,5
37,7	13,4
60,5	14,1
70,3	14,2

Tab. 22: Schichtabstände der Proben der Eintauschisotherme von $\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$ (nur Hauptreflex berücksichtigt)

Es ist naheliegend, die bisher beschriebenen Ergebnisse zum Kationenaustausch von Polyglykolether-Pyridiniumsalzen mit den entsprechenden Ergebnissen an langkettigen Alkylpyridiniumsalzen zu vergleichen. Untersuchungen an diesen Verbindungen wurden von H. Stange, G. Lagaly, M. Taramasso und A. Weiß durchgeführt [36,37]. In der nachfolgenden Abbildung 40 sind die maximal erreichbaren Eintauschgrade und die Schichtabstände maximal belegter Silicatproben in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge der Pyridiniumverbindung zusammengestellt (nach [37]). Bei dem hier verwendeten Schichtsilicat handelt es sich um einen Beidellit aus Unterrupsroth/Röhn mit einer Kationeneintauschkapazität von ca. 111 mval/100g. Die an diesem Mineral erhaltenen Ergebnisse sollten in erster Näherung mit den Ergebnissen aus dem Eintausch mit dem beschriebenen Natriummontmorillonit (Wyoming, CEC ca. 105 mval/100g) vergleichbar sein.

Wie die Abbildung 40 zeigt, gelingt mit sehr kurzen Ketten am Pyridiniumstickstoff ein praktisch quantitativer Ionenaustausch. Der einer dicht gepackten Monoschicht entsprechende Abstand von ca. 14,8 Å bleibt bis zum n-Heptan-Pyridiniumderivat einheitlich erhalten. Offensichtlich ist diese Monoschichtstruktur so stabil, daß ein größerer Platzbedarf bei quantitativem Austausch dadurch kompensiert wird, daß der Eintausch nicht mehr quantitativ verläuft und maximale Eintauschgrade von nur noch 80% er-

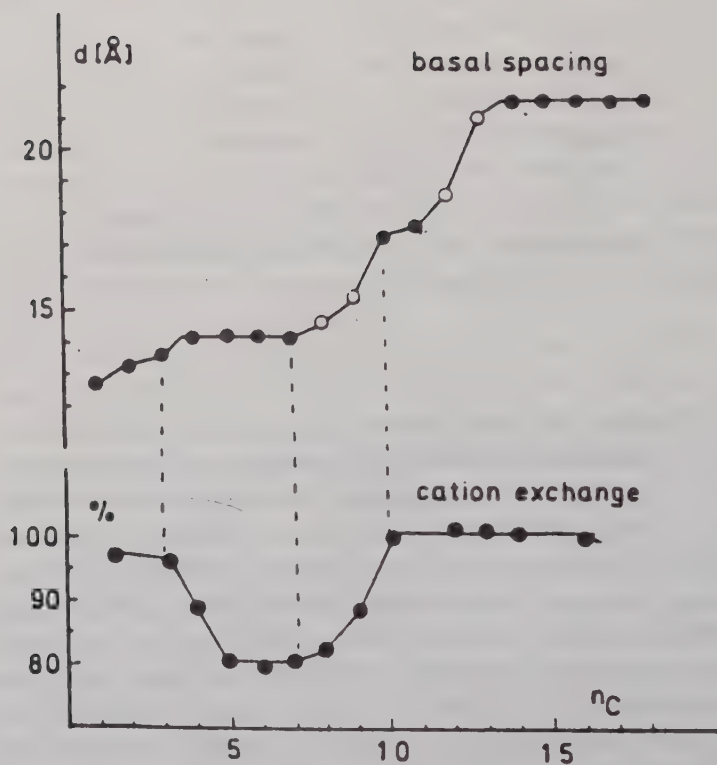


Abb. 40: Schichtabstände und maximal erreichbarer Eintauschgrad für den Kationeneintausch von Alkylpyridiniumsalzen in Montmorillonit (nach [37])

reichbar sind. Beim Octyl- und Nonylderivat steigt der Schichtabstand wieder an. Die OOI-Interferenzen sind nicht integral. Dies bedeutet, daß unterschiedliche Sequenzen mit nur einer Alkylpyridiniumionenschicht mit einer "bimolekularen" Alkylpyridiniumschicht statistisch abwechseln. In den Bereichen, in denen nur Monoschichten vorliegen, ist der Kationenaustausch nicht quantitativ. Dort, wo bimolekulare Schichten auftreten, kann der Austausch wieder quantitativ werden. Aus diesem Grund verlaufen in diesem Bereich der Abbildung 40 die beiden Kurven für den Schichtabstand und dem ermittelten Austauschvermögen parallel.

Bei längeren Alkylketten ist der Ionenaustausch quantitativ. Zunächst stellt sich quantitativ ein Zustand ein, in dem die organischen Kationen eine bimolekulare Schicht bilden. Dies trifft hier für die Decyl- und Undecylverbindungen zu. Während in diesen Fällen die OOI-Serie wieder integral ist, wird sie mit Dodecyl- und Tridecylpyridiniumionen wieder nicht integral, was wiederum einer statistischen Sequenz entspricht. Mit 14 und mehr Kohlenstoffatomen liegt eine Pseudodreifachschicht vor, die OOI-Serien sind integral und der erreichte Austauschgrad entspricht 100%.

Die Länge der Polyetherkette entspricht im Falle von $\text{Me(EO)}_3\text{Py}^+$ -Ionen etwa einer Alkylkettenlänge von 10 Kohlenstoffatomen. Bei den Polyglykolether-Pyridiniumionen sind gegenüber den n-Alkyl-Pyridiniumkationen Besonderheiten zu erwarten. Die Kationen sind weniger hydrophob. Dies könnte dazu führen, daß die Monoschichtstruktur eine höhere Stabilität erreicht. Besonders wichtig ist aber, daß die Glykolethergruppierung mit den anorganischen Zwischenschichtkationen im Vergleich zu den n-Alkyl-Pyridiniumionen starke Wechselwirkungen eingehen können. Dadurch könnte ein unvollständiger Austausch und eine Monoschichtstruktur besser stabilisiert werden.

Diese Überlegungen werden durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt. Trotz eines großen Überangebotes wurde maximal ein Austauschgrad von 67% ermittelt, bei dem auf Grund des Schichtabstandes eine Monoschicht für diese Kationen vorliegen muß.

Wenn diese Überlegungen richtig sind, sollte sich auch ein deutlicher Einfluß bemerkbar machen, wenn Montmorillonite mit unterschiedlichen Austauschkapazitäten verwendet werden. Entsprechende Ergebnisse sind in der Abbildung 41 für verschiedene Smectite zusammengestellt.

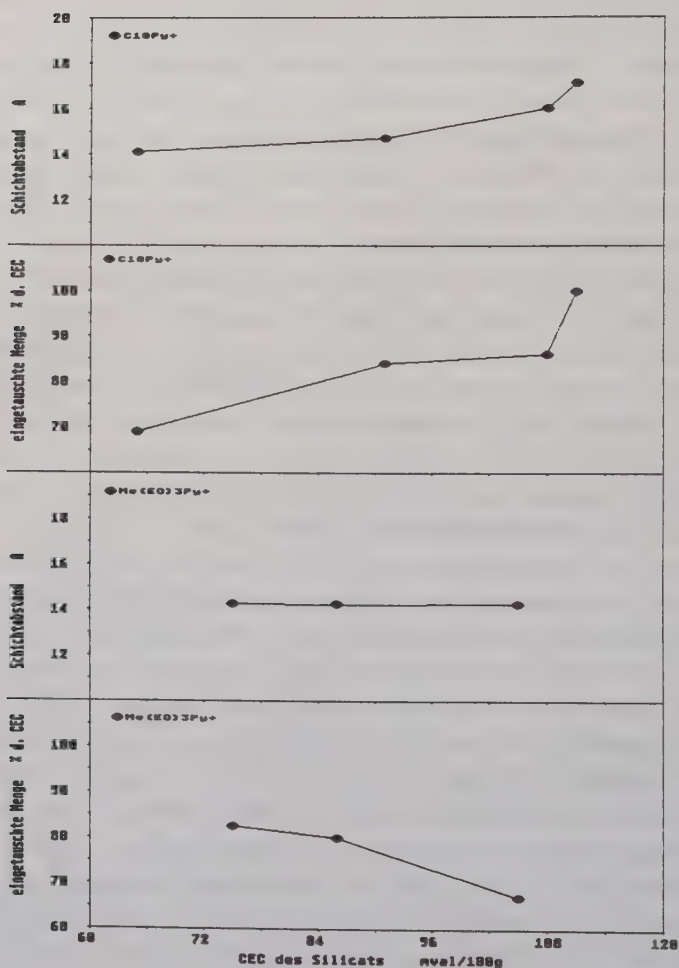


Abb. 41: Schichtabstände und eingetauschte Mengen an Decylpyridiniumionen [37] und $\text{Me(EO)}_3\text{Py}^+$ -Ionen in Abhängigkeit von der Austauschkapazität des Schichtsilicats

Im Falle von Decylpyridiniumionen wurden ein Hectorit (CEC ca. 65 mval/100g), Montmorillonite aus Geisenheim (ca. 91 mval/100g) und Cypern (ca. 108 mval/100g) sowie der beschriebene Beidellit (ca. 111 mval/100g) verwendet [37]. Für die Untersuchungen zum Kationeneintausch von $\text{Me}(\text{EO})_3\text{Py}^+$ -Ionen wurden die erwähnten Montmorillonite (Li,Zn-Schwaiba EE: ca. 75 mval/100g, Ca-Schwaiba D5/2: ca. 86 mval/100g (siehe Kap. C.II.2.) und Na-Wyoming, ca. 105 mval/100g) ausgewählt.

In Abb. 41A und 41B sind die Daten zum Eintausch von Decylpyridiniumionen in die verschiedenen Minerale zusammengefaßt. In Abb. 41A sind die gemessenen Schichtabstände gegen die Kationenaustauschkapazität der Silicate aufgetragen. Mit zunehmender CEC nimmt der Schichtabstand zu. Die Grenzwerte bei der niedrigsten (ca. 14 Å) und der höchsten Austauschkapazität (ca. 17,5 Å) können wie erwähnt als Einfach- bzw. Doppelschicht von Alkylpyridiniumionen beschrieben werden. Gleichzeitig nimmt die maximal eintauschbare Kationenmenge ebenfalls zu, ein nahezu quantitativer Eintausch wird bei der höchsten CEC und der Ausbildung einer Kationendoppelschicht im Schichtzwischenraum erreicht.

Ein anderes Bild ergibt sich beim Eintausch von $\text{Me}(\text{EO})_3\text{Py}^+$ -Ionen. In Abbildung 41C sind wiederum die Schichtabstände der maximal belegten Proben gegen die CEC der verwendeten Montmorillonite aufgetragen. Hier wird über den gesamten abgedeckten CEC-Bereich der gleiche Schichtabstand (ca. 14,2 Å) erhalten. Gleichzeitig sinkt die maximal eintauschbare Kationenmenge deutlich ab.

Offensichtlich ist beim Eintausch von $\text{Me}(\text{EO})_3\text{Py}^+$ -Ionen in Montmorillonite die Ausbildung einer Kationeneinfach- gegenüber einer Kationendoppelschicht im Schichtzwischenraum bevorzugt. Dies deutet darauf hin, daß bei diesen Kationen im Gegensatz zu den Decylpyridiniumionen eine spezifischere Wechselwirkung mit der Silicatschicht oder den anorganischen Zwischenschichtkationen vorliegt. Diese Wechselwirkung kann einzig durch die Ether-sauerstoffe der Polyether-Pyridiniumionen bedingt sein.

3.2.2. Eintausch von $\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{Py}^+$ -Ionen

In Abbildung 42 sind einige Diffraktogramme von $\text{Me}(\text{EO})_{7,6}$ Pyridinium-belegten Proben mit unterschiedlichen Eintauschgraden für den Montmorillonit von Wyoming zusammengestellt. Die angegebenen Eintauschgrade entsprechen wieder Punkten auf der Eintauschisotherme (vgl. Abbildung 23). Die Deutung der Röntgendiagramme ist auch hier sehr problematisch. Würde man nur die sehr intensive Interferenz berücksichtigen, könnte man eine konstante Vergrößerung des Schichtabstands mit zunehmendem Eintauschgrad diskutieren. Er wäre bei 3,8 mval/100g bei ca. 12,3 Å, bei ca. 60,8 mval/100g bei ca. 15,2 Å. Die Zwischenwerte müßten nicht integralen Zuständen mit statischen Sequenzen entsprechen. Auffallend ist allerdings, daß sich in dieser Reihe die Absolutintensität und vor allem die Schärfe nicht systematisch ändert. Bei einem Eintauschgrad von 13,3 mval/100g sind die kleinsten, bei den niedrigsten und höchsten Eintauschgraden werden höhere Halbwertsbreiten beobachtet (Tabelle 24). Es wird deutlich, daß die Reflex-Halbwertsbreite im gemessenen Konzentrationsbereich ein Minimum durchläuft. Dieser Effekt wird nach der Besprechung der Röntgendiffraktogramme der $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{Py}^+$ - und $\text{Me}(\text{EO})_{16,5}\text{Py}^+$ -belegten Proben eingehender diskutiert.

In Tabelle 24 sind außer den Schichtabständen der intensivsten 001-Interferenzen und den Halbwertsbreiten auch die höchsten beobachteten Schichtabstände mit angegeben. Deren zugehörigen Intensitäten treten bereits bei sehr geringen Eintauschgraden auf. Sie ändern sich mit steigendem Eintauschgrad nicht systematisch. Diese Reflexe entsprechen d-Werten zwischen 35 und 40 Å. Dies bedeutet, daß die Verhältnisse hier sehr viel komplizierter sind als im Falle der n-Alkylpyridiniumderivate. Eine sichere Deutung dafür kann nicht gegeben werden. Es könnte sein, daß der verwendete Montmorillonit aus Wyoming eine deutlich binodale Ladungsdichteverteilung* aufweist und daß die unterschiedlichen Ladungsdichten auf unterschiedliche Kristalle verteilt sind. Dann müßte sich das gesamte System unter den gegebenen Bedingungen wie ein zweiphasiges System verhalten. Gegen eine solche Annahme spricht allerdings, daß schon bei den kleinsten

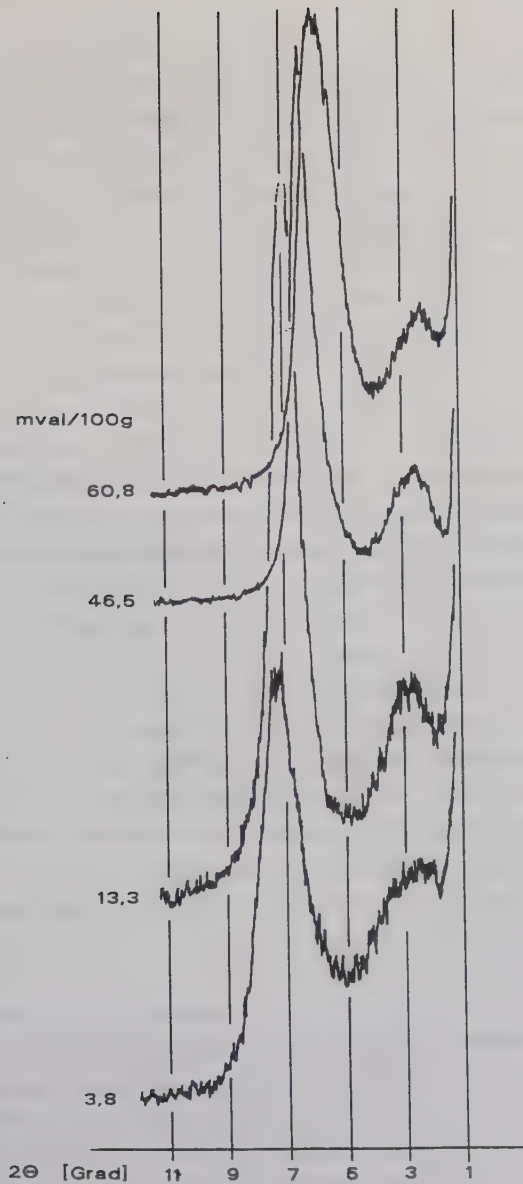


Abb. 42: Röntgendiffraktogramme der Proben der Eintauchisotherme von $\text{Me(EO)}_{7.5} \text{PyMes}$, die Zahlen neben den Diffraktogrammen geben die eingetauschten Mengen in mval/100g an.

eingetauschte Menge (mval/100g)	Schichtabstand (1) (Å)	Halbwertsbreite (1) (Grad 2Θ)	Schichtabstand (2) (Å)
3,8	12,3	1,5	29,4
7,7	12,6	1,4	ca. 30
13,3	12,8	1,1	31,6
28,8	13,6	0,75	31,6
46,5	14,1	0,85	34,6
55,2	15,2	1,4	36,8
60,8	15,2	1,45	37,6

Tab. 23: Schichtabstände der Proben der Eintauschisotherme von $\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{PyMes}$ (Hauptreflex); (1): intensivste 001-Interferenz; (2): verbreiterte 001-Interferenz bei $2\Theta = \text{ca. } 1,5 \text{ bis } 3,5 \text{ Grad}$; in der dritten Spalte ist die Halbwertsbreite der intensivsten Interferenz angegeben

Austauschgraden eine solche Zweiphasigkeit vorliegen müßte. Eine zweite Deutungsmöglichkeit steckt in der Annahme, daß innerhalb der einzelnen Kristalle eine mehr oder weniger regelmäßige Sequenz von Schichtzwischenräumen mit unterschiedlicher Ladungsdichte auftritt, so daß eine Art Überstruktur vorliegt. Für eine solche Annahme gibt es aber keine weiteren deutlichen Anhaltspunkte.

* Bei dem verwendeten Montmorillonit aus Wyoming ist die genaue Lagerstätte nicht bekannt. In der Diplomarbeit von A. Tsipouri [35] wurden bei einer größeren Anzahl von Montmorillonitproben aus verschiedenen Lagerstätten in Wyoming Ladungsdichteverteilungen bestimmt. Darunter wurden einige gefunden (z.B. westlich von Alzada, Miller-Reed; besonders stark bei einem bläulichen Montmorillonit aus der Gegend von Alzada sowie bei einigen Clayspur-Montmorilloniten), die eine binodale Ladungsdichteverteilung aufweisen. Auch in der Dissertation von A. Beck [36] haben sich Besonderheiten ergeben, die am einfachsten mit einer binodalen Ladungsdichteverteilung zu deuten wären.

3.2.3. Eintausch von $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{Py}^+$ -Ionen

Die Diffraktogramme einiger Proben der Eintauchisotherme von $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{PyMes}$ sind in Abbildung 43 dargestellt.

Die Diffraktogramme zeigen ein ähnliches Bild wie mit $\text{Me}(\text{EO})_3\text{Py}^+$ - und $\text{Me}(\text{EO})_{7,5}\text{Py}^+$ -Ionen. Der Schichtabstand der Präparate nimmt wiederum mit steigendem Eintauschgrad zu. Der Hauptreflex verschiebt sich von $2\theta = \text{ca. } 7^\circ$ ($d = \text{ca. } 12,6 \text{ \AA}$; 1,9 mval/100g eingetauscht) auf $\text{ca. } 5^\circ$ ($57,3 \text{ mval/100g}$ entsprechend $\text{ca. } 54\%$ der CEC). Der letztere Reflex entspricht einem Schichtabstand von $\text{ca. } 17,7 \text{ \AA}$.

Auch hier ist wieder das Diagramm bei einem sehr niedrigen Austauschgrad bemerkenswert. Der scharfe Hauptreflex entspricht in seiner Lage weitgehend dem Ausgangs-Natriummontmorillonit, er ist lediglich verbreitert. Bei $2\theta = \text{ca. } 3,5^\circ$ ist ein neuer Reflex angedeutet. Besonders charakteristisch ist aber hier die enorme Erhöhung des Untergrundes im gesamten Bereich zwischen $2\theta = \text{ca. } 2^\circ$ bis $\text{ca. } 5^\circ$. Diese starke Erhöhung nimmt bei Eintauschgraden von $\text{ca. } 8$ bis $\text{ca. } 16\%$ ab und verstärkt sich dann bei den höchsten erreichbaren Eintauschgraden wieder deutlich. Auch hier wäre wieder eine Deutung mit einer Art "Zweiphasigkeit" am einfachsten. Schwierig zu deuten bleibt aber auch dann die Tatsache, daß ein Austauschgrad von knapp 2% sich so auswirken kann, denn diese geringe Menge könnte auch an der äußeren Kristalloberflächen angebracht sein, so daß ein Einfluß auf die Schichtabstände nicht zwingend angenommen werden muß. Wenn man einen solchen annimmt, muß man gleichzeitig auch eine besondere spezifische Wechselwirkung postulieren.

Bei den in Abbildung 43 dargestellten Diagrammen ist wie im Falle des Eintauchs von $\text{Me}(\text{EO})_{7,5}\text{PyMes}$ eine deutliche Änderung der Halbwertsbreite der Reflexe in Abhängigkeit vom Eintauschgrad festzustellen (Tabelle 24). Eine minimale Halbwertsbreite tritt im Diagramm der Probe mit einer eingetauchten Menge von $\text{ca. } 16,3 \text{ mval/100g}$ auf.

Ein Vergleich der Röntgendiagramme von Präparaten mit Eintauschmengen zwischen 16,3 und dem maximal erreichten Wert von $57,3 \text{ mval/100g}$ zeigt, daß die Abstandänderung nicht kontinuierlich verläuft. Dies ist besonders deutlich in den Diagrammausschnitten in Abbildung 44 erkennbar. Bei

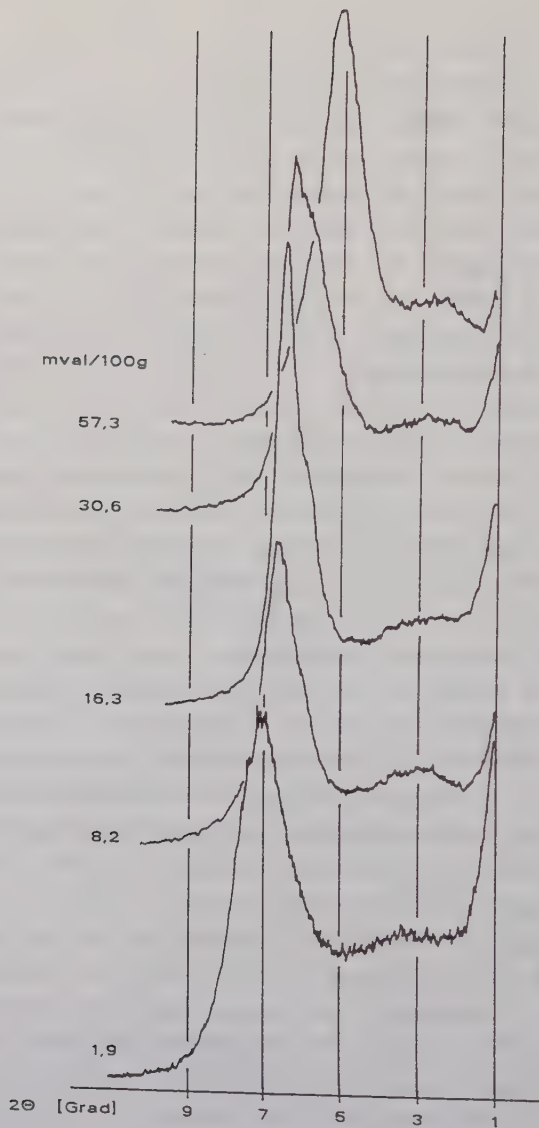


Abb. 43: Röntgendiffraktogramme einiger Proben der Eintauchisotherme von $\text{Me(EO)}_{12}\text{PyMes}$; die Zahlen neben den Diffraktogrammen geben die eingetauschten Mengen in $\text{mval}/100\text{g}$ an.

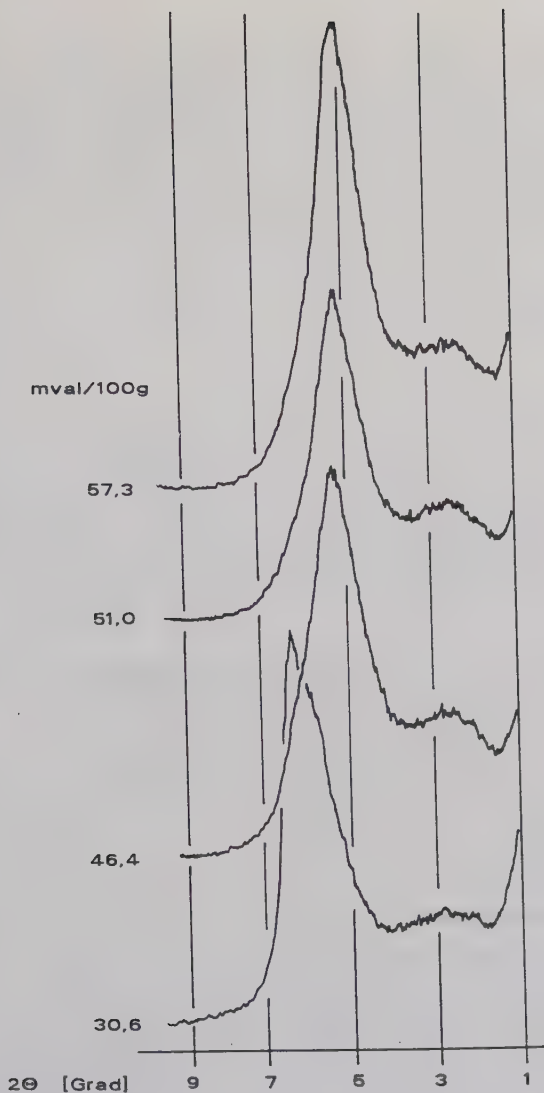


Abb. 44: Röntgendiffraktogramme einiger Proben der Eintauchisotherme von $\text{Me(EO)}_{12}\text{PyMes}$; die Zahlen neben den Diffraktogrammen geben die eingetauschten Mengen in $\text{mval}/100\text{g}$ an.

einem Eintauschgrad von ca. 29% der CEC (30,6 mval/100g) zeigt einen deutlich asymmetrischen Hauptreflex mit einem Maximum bei $2\Theta = \text{ca. } 6,2$ Grad. Aus der Reflexform könnte man an die Überlagerung dieses Reflexes mit einer zweiten Interferenz bei $2\Theta = \text{ca. } 5$ bis $5,5$ Grad denken. In Abbildung 44 sind die Diagramme der Proben mit 30,6 und 57,3 mval/100g eingetauschter Pyridiniummenge aus Abbildung 43 sowie die beiden dazwischenliegenden Proben mit 46,4 und 51 mval/100g eingetauschter Menge zusammengestellt. Die Probe mit einer eingetauschten Pyridiniummenge von 46,4 mval/100g zeigt einen Hauptreflex bei $2\Theta = \text{ca. } 5,1$ Grad (entsprechend einem Schichtabstand von ca. $17,3 \text{ \AA}$); dieser Reflex ist im Vergleich zum Hauptreflex der Probe mit einer eingetauschten Menge von 30,6 mval/100g deutlich symmetrischer. Mit zunehmendem Eintauschgrad verschiebt sich das Reflexmaximum noch geringfügig zu kleineren Winkeln hin; die Reflexschärfe nimmt von der Probe mit 30,6 zu der Probe mit 57,3 mval/100g eingetauschter Menge zu.

eingetauschte Menge (mval/100g)	Schichtabstand(1) ($\text{\AA}$)	Halbwertsbreite(1) (Grad 2Θ)	Schichtabstand(2) ($\text{\AA}$)
1,9	12,6	1,6	25,6
4,0	13,0	1,4	27,6
8,2	13,2	1,15	27,6
12,2	13,5	0,95	28,0
16,3	13,5	0,8	28,0
20,4	13,7	0,9	29,0
30,5	13,8	1,35	29,9
46	16,7	1,45	32,7
52	16,7	1,25	34,0
57	17,7	1,25	35,3

Tab. 24: Schichtabstände der Proben der Eintauschisotherme von $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{Py}^+$ -Ionen, Schichtabstand (1): intensivste OOI-Interferenz, Schichtabstand (2): Interferenz im Bereich $2\Theta = \text{ca. } 2$ bis $3,5$ Grad; in der dritten Spalte ist die Halbwertsbreite der intensivsten Interferenz angegeben.

Neben dem Hauptreflex weisen wie im Falle von $\text{Me(EO)}_{7,6}\text{Py}^+$ -Ionen sämtliche Diffraktogramme einen breiten, wenig intensiven Reflex im 2Θ -Bereich zwischen 2,5 und 3,5 Grad auf; dieser Reflex zeigt ebenfalls mit zunehmendem Eintauschgrad eine Verschiebung in Richtung kleinerer 2Θ -Werte.

In Tabelle 24 sind die Schichtabstände der Proben der Eintauschisotherme von $\text{Me(EO)}_{12}\text{PyMes}$ in Natriummontmorillonit zusammengefaßt. In dieser Tabelle sind wiederum die Halbwertsbreiten der intensivsten 001-Interferenz sowie die Schichtabstände der Interferenz im 2Θ -Bereich zwischen ca. 2 und 3,5 Grad mit angegeben.

3.2.4. Eintausch von $\text{Me(EO)}_{16,6}\text{Py}^+$ -Ionen

Bei den Untersuchungen an $\text{Me(EO)}_{16,6}\text{Py}^+$ -belegten Montmorillonitpräparaten hat sich gezeigt, daß die Proben einem deutlichen Alterungseffekt unterliegen. Die Röntgendiagramme der Proben wurden im Abstand von einem Jahr zweimal vermessen. Die Präparate waren hierbei ohne besondere Vorichtsmaßnahmen in verschlossenen Rollrand-Schnappdeckelgläsern aufbewahrt worden. Ein mit den vorhergehenden Fällungen vergleichbares Bild ergibt sich hierbei für die gealterten Proben; aus diesem Grund werden an dieser Stelle zunächst diese Röntgendiffraktogramme näher diskutiert.

In Abbildung 45 sind die Diagramme der gealterten Proben zusammengestellt. Der Hauptreflex verschiebt sich wiederum mit zunehmendem Austauschgrad von $2\Theta = \text{ca. } 6,9$ Grad auf ca. 5 Grad (entsprechend einem Schichtabstand von ca. 12,8 bzw. 17,7 Å). Neben diesem Hauptreflex tritt in den Diagrammen sämtlicher Proben wie beim Eintausch der Polyetherkationen mit kürzeren Kettenlängen ein breiter wenig intensiver Reflex bei $2\Theta = \text{ca. } 2,5$ bis 3 Grad auf, dessen Intensität ebenfalls mit zunehmendem Austauschgrad wächst.

Die Hauptreflexe der in Abbildung 45 zusammengestellten Diffraktogramme zeigen wie im Falle der vorher besprochenen Polyether-Pyridiniumsalze deutlich verschiedene Halbwertsbreiten (Tabelle 25). Die Halbwertsbreite nimmt in den Proben mit einer eingetauchten Menge von 4,9 bis 16,9 mval/100g mit zunehmendem Eintauschgrad ab. Bei der Probe mit einer

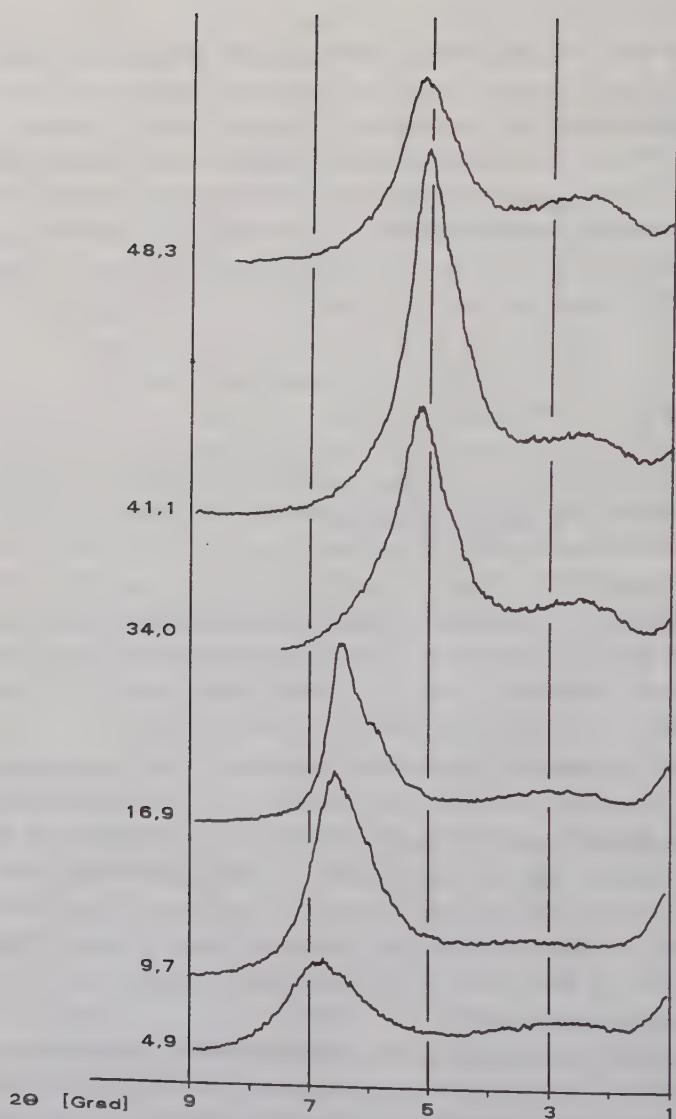


Abb. 45: Röntgendiffraktogramme der Proben der Eintauchisotherme von $\text{Me}(\text{EO})_{16.5}\text{PyMes}$ nach einem Jahr Standzeit

eingetauschten Menge von ca. 17 mval/100g könnte man wiederum an die Überlagerung zweier Interferenzen denken. Diese Probe zeigt ein Intensitätsmaximum bei $2\Theta = \text{ca. } 6,4 \text{ Grad}$; der Reflex weist eine Schulter bei $2\Theta = \text{ca. } 6 \text{ Grad}$ auf. Bei der Probe mit dem nächsthöheren Eintauschgrad (34 mval/100g) hat sich dieses Maximum auf $2\Theta = \text{ca. } 5,1 \text{ Grad}$ (entsprechend einem Schichtabstand von ca. $17,3 \text{ \AA}$) verschoben. Der Hauptreflex dieser Probe zeigt eine deutliche Asymmetrie in Richtung größerer 2Θ -Winkel hin. Im Diagramm der Probe mit einem Eintauschgrad von ca. 39 % der CEC (41,1 mval/100g) ist diese Asymmetrie weniger deutlich ausgeprägt; außerdem nimmt die Halbwertsbreite der Hauptinterferenz gegenüber der vorhergehenden Probe ab. Beim Übergang zu der Probe mit dem maximal erreichbaren Eintauschgrad von ca. 46% (48,3 mval/100g) nimmt die Intensität des Hauptreflexes wiederum ab, während die Halbwertsbreite erneut ansteigt.

Neben der oben beschriebenen Hauptinterferenz tritt wiederum wie bei den kationischen Polyetherderivaten mit kürzeren Kettenlängen ein zweiter breiter Reflex im 2Θ -Bereich zwischen ca. 2 und ca. 3,5 Grad auf, deren Intensität mit zunehmendem Eintauschgrad ansteigt. Es besteht hier kein Zweifel, daß diskrete Abstände vorliegen und nicht kontinuierliche Veränderungen oder gleichmäßige Übergänge in den Häufigkeitszahlen von Schichtzwischenräumen mit diskreten unterschiedlichen d-Werten.

In Tabelle 25 sind die dieser Interferenz entsprechenden Schichtabstände sowie Schichtabstände und Halbwertsbreiten der intensivsten OOI-Interferenz zusammengestellt.

eingetauschte Menge (mval/100g)	Schichtabstand (1) (Å)	Halbwertsbreite (1) (Grad 2θ)	Schichtabstand (2) (Å)
4,9	12,8	1,5	ca. 30
9,7	13,5	1,2	ca. 30
16,9	13,8	0,9	32,7
34,0	17,3	1,1	35,3
41,1	17,7	1,0	35,3
48,3	17,5	1,25	35,3

Tab. 25: Schichtabstände der Proben der Eintauschisotherme von $\text{Me}(\text{EO})_{18,6}\text{PyMes}$ nach einem Jahr Standzeit; Schichtabstand (1): intensivste 001-Interferenz; Schichtabstand (2): Interferenz zwischen $2\theta = \text{ca. } 2 \text{ bis } 2,5 \text{ Grad}$; in der dritten Spalte sind die Halbwertsbreiten der intensivsten Reflexe angegeben.

3.2.5. Eintauschgrad und Reflexbreite

Wie bereits erwähnt, ändert sich in den Röntgendiffraktogramme der Proben sämtlicher hier beschriebenen Eintauschisothermen die Halbwertsbreite mit dem Eintauschgrad, wobei die Halbwertsbreite beim Eintausch der Polyether-Pyridiniumionen mit einer mittleren EO-Zahl größer drei mit zunehmendem Eintauschgrad ein Minimum durchläuft.

In Abbildung 46 sind die Halbwertsbreiten der intensivsten 001-Interferenzen gegen die gemessene Schichtaufweitung (Schichtaufweitung = gemessener Schichtabstand - $9,3 \text{ Å}$) aufgetragen. Die Numerierung der Meßpunkte entspricht den Probenbezeichnungen der Eintauschisothermen (siehe Tabellen 11 bis 14).

Da die asymmetrischen Reflexe möglicherweise durch Reflexüberlagerungen zu deuten sind, sind in dieser Abbildung auch die Viertelwertsbreiten mit berücksichtigt. Die Schichtaufweitungen beziehen sich hierbei auf die ge-

messene Halbwerts- bzw. Viertelwertsbreite, die Abweichung der Werte voneinander stellt in gewissem Sinne ein Maß für die Asymmetrie der Reflexe dar.

Aus Abbildung 47 ist ersichtlich, daß zumindest eine ausgezeichnete Schichtaufweitung von ca. 4,5 bis 5 Å existiert, bei der die Halbwerts- bzw. Viertelwertsbreite einen Minimalwert erreicht. Diese Schichtaufweitung kann wie erwähnt am einfachsten durch eine flachliegende "Polymer"-Einfachschicht gedeutet werden; möglicherweise ist bei diesem Abstand eine besonders günstige Raumerfüllung und Regelmäßigkeit zu erreichen. Eine annähernd identische Schichtaufweitung wird wie erwähnt auch bei der Ausbildung von n-Alkylpyridinium-Monoschichten gefunden (4,8 bis 4,8 Å, [54]). In den Diagrammen mit Polyether-Pyridiniumsalzen mit im Mittel 12 bzw. 16,5 EO-Einheiten ist außerdem noch ein zweiter Minimalwert bei einer Schichtaufweitung von ca. 8 bis 9 Å angedeutet. Diese Schichtaufweitung entspricht dem Platzbedarf einer flachliegenden Doppelschicht an Polyetherkationen.

Im Gegensatz zu den Alkylpyridiniumverbindungen treten in den getrockneten mit kationisches Polyetherderivaten belegten Präparaten auch bei sehr hohen Kation-Molekulargewichten keine scharfen und intensiven Reflexe auf, die Schichtabständen über ca. 19 Å entsprechen. Getrocknete Proben sind in aller Regel wie bereits mehrfach erwähnt mit Wasser nur noch sehr bedingt quellfähig. Hier müssen also spezifische Wechselwirkungen mit den Silicatschichten vorliegen, die eine weitere Aufweitung verhindern.

Bevor hierauf näher eingegangen wird, sollen zunächst die experimentell ermittelten Eintauschgrade durch theoretische Überlegungen zum Molekülvolumen überprüft werden.

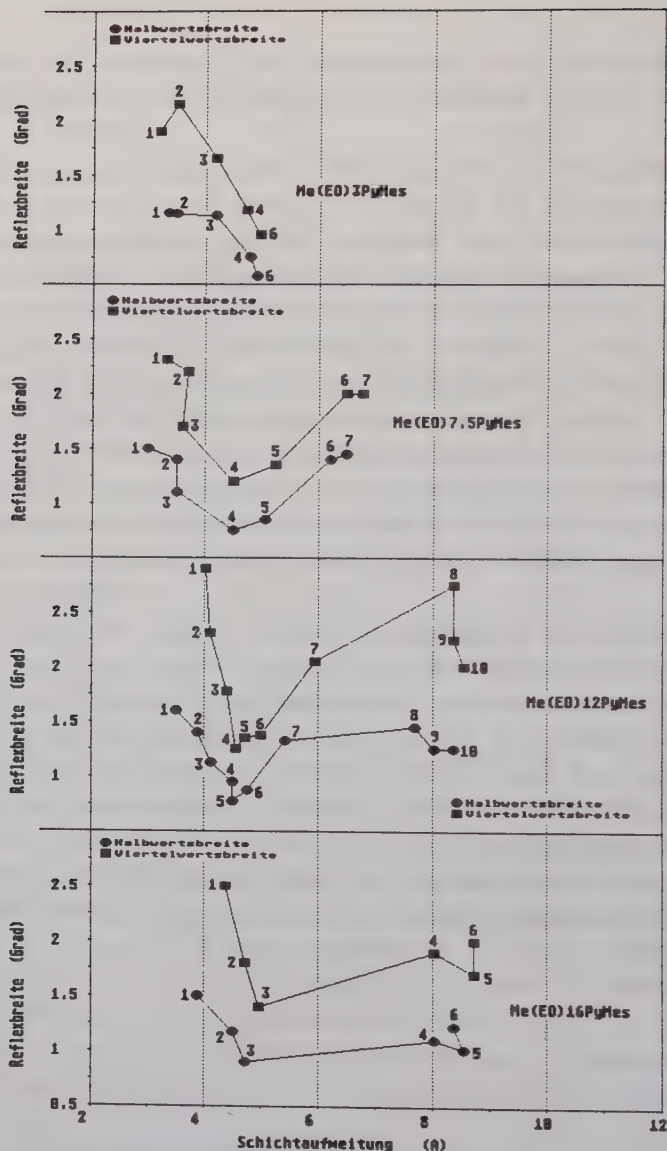


Abb. 47: Reflexbreiten in Abhängigkeit von der Schichtaufweitung beim Ein-tausch von Polyether-Pyridiniumumionen mit einer mittleren EO-Zahl von 3, 7,5 12 und 16,5.

3.3. Berechnungen zum Molekylvolumen

Auf den ersten Blick scheint es erstaunlich, daß trotz der relativ hohen eingetauschten Mengen an Polyglykolether-Pyridiniumionen mit mittleren Molekulargewichten zwischen 321 und 920 (Molekulargewichte der Mesylate) bzw. mit quartären Lutensolderivaten mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 10.000 die getrockneten Proben nur relativ geringe Schichtaufweitungen zwischen ca. 5 und 9,5 Å aufweisen. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, aus den ermittelten d-Werten und dem Molekylvolumen der eingetauschten Kationen einen theoretischen Eintauschgrad zu berechnen und mit der experimentell ermittelten eingetauschten Menge zu vergleichen.

Das Volumen eines "Polymer"-Kations errechnet sich aus dem mittleren Molekulargewicht dividiert durch die Dichte und die Loschmitt'sche Zahl. Die Dichte eines Kations läßt sich natürlich nur näherungsweise abschätzen, für die nachfolgenden Berechnungen wurde die Dichte der Polyethylenglykolmonomethylether eingesetzt, die als Ausgangsverbindungen für die synthetisierten Polyglykolether-Pyridiniumsalze verwendet wurden (ca. 1,1 g/cm³). Dieser Wert ist bei der Annahme von quasikristallinen Bereichen im Schichtzwischenraum eher als unteres Limit anzusehen.

Aus den Abmessungen der Elementarzelle ($a=b = 5,15 \text{ Å} \cdot 8,90 \text{ Å} = 45,84 \text{ Å}^2$) und dem ermitteltem Schichtabstand abzüglich der Dicke der Silicatschicht (9,3 Å) errechnet sich das Volumen des Schichtzwischenraumes pro Elementarzelle. Dividiert man dieses Volumen durch das Molekylvolumen des Kations, so ergibt formal sich die Anzahl der Ionen pro Elementarzelle, die bei dichtester Packung aufgenommen werden könnte.

Formal entfallen auf eine Elementarzelle 0,66 Ladungen. Wird die Anzahl der Ionen pro Elementarzelle durch die Anzahl der Ladungen in der Zelle dividiert, so erhält man einen maximal möglichen Austauschgrad unter den obengenannten Annahmen.

Die durchgeführten Berechnungen sind im Folgenden am Beispiel der mit 48,3 mval/100g Me(EO)_{16,6}Py⁺-Ionen belegten Probe genauer erläutert.

Die mittlere Ionenmasse von Me(EO)_{16,6}Py⁺ beträgt ca. 811 g/mol, hieraus errechnet sich unter der Annahme einer Dichte von ca. 1,1 g/cm³ ein

Volumen von ca. $1224 \text{ \AA}^3$. Für dieses Präparat wurde eine Schichtauf-
 weitung von $17,5 \text{ \AA} - 9,3 \text{ \AA} = 8,2 \text{ \AA}$ ermittelt, d.h. das für die einge-
 tauschten Polyetherkationen zur Verfügung stehende Volumen pro Elemen-
 tarzelle beträgt

$$45,84 \text{ \AA}^2 * 8,2 \text{ \AA} = 375,8 \text{ \AA}^3.$$

Die Anzahl der Polyetherkationen pro Elementarzelle ergibt sich demnach
 unter der Annahme einer dichtesten Packung im Schichtzwischenraum zu

$$375,8 \text{ \AA}^3 / 1224 \text{ \AA}^3 = 0,307$$

entsprechend einem möglichen Austauschgrad von

$$0,307 / 0,66 * 100 = 46,5\%.$$

Bei der bisher durchgeführten Berechnung wird davon ausgegangen, daß im
 Schichtzwischenraum nur mehr Polyetherkationen in dichtester Packung
 vorliegen, d.h. daß die nicht ausgetauschten Natriumionen nicht mehr von
 einer Hydrathülle umgeben sind. Aufgrund der möglichen Komplexbildungsei-
 genschaften der Polyether ist diese Annahme nicht unwahrscheinlich; es
 kann allerdings a priori nicht ausgeschlossen werden, daß zumindest ein
 Teil des Hydratwassers im Schichtzwischenraum verbleibt. Aus diesem
 Grund wird die analoge Berechnung auch unter der Annahme von 3 und
 6 Wassermolekülen pro anorganischem Kation durchgeführt.

Ein Wassermolekül beansprucht ein Volumen von maximal ca. $30 \text{ \AA}^3$. In ei-
 ner Elementarzelle wird daher für 3 und 6 Wassermolekülen pro Natriumion
 bei 100%iger Na-Belegung ein Volumen von

$$0,66 * 6 * 29,9 \text{ \AA}^3 = 118,4 \text{ \AA}^3 \quad (6 \text{ Wasser})$$

$$\text{bzw. } 0,66 * 3 * 29,9 \text{ \AA}^3 = 59,2 \text{ \AA}^3 \quad (3 \text{ Wasser})$$

benötigt. Für die Polyetherkationen steht demnach für einen experimentell
 ermittelten Eintauschgrad von 46% der Kationenaustauschkapazität das fol-

gende korrigierte Volumen von

$$375,8 \text{ \AA}^3 - (0,54 \cdot 118,4 \text{ \AA}^3) = 328,4 \text{ \AA}^3$$

$$\text{bzw. } 375,8 \text{ \AA}^3 - (0,54 \cdot 59,2 \text{ \AA}^3) = 343,8 \text{ \AA}^3$$

zur Verfügung. Hieraus errechnen sich maximal mögliche Eintauschgrade von 40,7% (6 Wasser) bzw. 42,6% (3 Wasser). Ein Vergleich der Zahlen zeigt, daß hier mindestens 3% der Ionen an der äußeren Oberfläche gebunden sein müßten.

In den nachfolgenden Tabellen 26 bis 29 sind diese Berechnungen für die Eintauschisothermen von $\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$, $\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{PyMes}$, $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{PyMes}$ und $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{PyMes}$ in Wyoming-Montmorillonit zusammengestellt. Die Nummerierung der Proben entspricht wiederum den Probenbezeichnungen der Isothermen (Tabellen 11 bis 14).

Probe Nr.	Δd [Å]	Eintauschgrad in % der CEC			
		gefunden	maximal möglicher Wert für x gebundene Wasser pro Na im Schichtzwischenraum		
			x=0	x=3	x=6
1	3,2	5	63	38	13
2	3,2	10	63	39	16
4	4,1	36	83	67	50
5	4,8	58	98	88	76
7	4,9	67	100	91	82

Tabelle 26: Vergleich zwischen experimentell ermitteltem und unter der Annahme von 0, 3 und 6 Hydratwassern pro nicht ausgetauschtem Natriumion errechnetem Eintauschgrad mit $\text{Me}(\text{EO})_3\text{Py}^+$ -Ionen; Masse: 226 g/mol; Molekülvolumen: ca. 341 Å³

Für den Eintausch mit $\text{Me(EO)}_3\text{Py}^+$ -Ionen (Tabelle 26) liegen die theoretisch errechneten maximalen erreichbaren Eintauschgrade in sämtlichen Fällen deutlich über den experimentell ermittelten Werten. In diesen Präparaten liegt offensichtlich unter den verwendeten Annahmen keine dichteste Polyetherkationpackung im Schichtzwischenraum vor. Dies bedeutet aber auch, daß aus sterischen Gründen ein höherer Eintauschgrad hätte erreichbar sein sollen.

Für den Eintausch der drei Polyether-Pyridiniumionen mit einem größeren EO-Anteil trifft dies nur noch für die niedrigsten Eintauschgrade zu; allerdings sind bereits hier die Differenzen zu den errechneten Maximalwerten für 6 Hydratwasser pro nicht ausgetauschtem anorganischen Kation deutlich niedriger als im oben beschriebenen Fall. In Tabelle 27 sind die Berechnungen für den Eintausch von $\text{Me(EO)}_{7,6}\text{Py}^+$ -Ionen zusammengefaßt.

Probe Nr.	Δd [Å]	Eintauschgrad in % der CEC			
		gefunden	maximal möglicher Wert für x gebundene Wasser pro Na im Schichtzwischenraum		
			x=0	x=3	x=6
1	3,0	4	33	20	6
2	3,3	7	36	24	10
3	3,5	13	39	27	14
4	4,3	27	48	38	27
5	4,8	44	54	46	38
6	5,9	53	66	59	53
7	5,9	58	66	60	54

Tabelle 27: Vergleich zwischen experimentell ermitteltem und unter der Annahme von 0, 3 und 6 Hydratwassern pro nicht ausgetauschtem Natriumion errechnetem Eintauschgrad mit $\text{Me(EO)}_{7,6}\text{Py}^+$ -Ionen; Masse: ca. 411 g/mol; Molekülvolumen: ca. 620 Å³

Die experimentell ermittelten Eintauschgrade der Proben 1 und 2 liegen deutlich unter den berechneten Werten für 6 Hydratwasser pro nicht ausgetauschtem Natriumion, während im Falle der Proben 3 und 4 im Rahmen der Meßgenauigkeit identische Werte erhalten werden. Für Probe Nr. 5 dagegen liegt der experimentelle Eintauschgrad zwischen den maximal möglichen Werten für 3 bzw. 6 Hydratwasser pro Natriumion. Die Schichtaufweitung dieser Probe beträgt $4,8 \text{ \AA}$, hier sollte wie bereits mehrfach erwähnt eine "Polymer"-Monoschicht vorliegen. Die Werte lassen die Vermutung zu, daß ein Teil der Wassermoleküle in einer derartigen Struktur mit einer dichtesten Packung von Polyetherkationen durch die Wechselwirkung der Ethersauerstoffatome mit den anorganischen Kationen verdrängt wird.

Mit weiter zunehmendem Eintauschgrad nehmen die Schichtabstände der Präparate zu. Probe Nr. 5 weist eine Schichtaufweitung von $5,9 \text{ \AA}$ auf, hier liefern Experiment und Berechnung wiederum annähernd identische Werte unter der Annahme, daß die Natriumionen hydratisiert bleiben. In Probe 6 dagegen scheint wiederum eine zumindest teilweise Verdrängung der Hydratwassermoleküle stattgefunden zu haben.

Ähnliche Verhältnisse liegen bei den Proben der Eintauschisotherme von $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{Py}^+$ -Ionen vor. Die analogen Berechnungen sind in Tabelle 28 zusammengestellt.

Die experimentell ermittelten Eintauschgrade in den Proben 1 bis 6 (2 bis 20% der CEC) sowie 8 bis 10 (44 bis 54%) liegen wiederum unter bzw. sehr nahe an den berechneten Werten unter der Annahme voll hydratisierter nicht ausgetauschter Natriumionen. Deutliche Abweichungen treten bei der Probe Nr. 7 mit einer Schichtaufweitung von $4,5 \text{ \AA}$ auf. In diesem Fall liegt der experimentelle Eintauschgrad (29% der CEC) zwischen den berechneten Eintauschgraden für 0 und 3 Hydratwasser pro Natriumion (34 und 27%). Die Ausbildung einer Monoschicht scheint auch in diesem Fall mit einer Verdrängung von Hydratwassermolekülen verbunden zu sein.

In Tabelle 29 sind die Berechnungen zum Eintausch von $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{Py}^+$ -Ionen zusammengestellt. Auch beim Eintausch dieses Polyetherkations werden bei der Probe mit einem Schichtabstand, der durch eine Polyetherkation-Monoschicht beschrieben werden kann, möglicherweise Hy-

Probe	Δd	Eintauschgrad in % der CEC			
Nr.	[Å]	gefunden	maximal möglicher Wert für x gebundene Wasser pro Na im Schichtzwischenraum		
			x=0	x=3	x=6
1	3,3	2	25	15	6
2	3,7	4	28	19	9
3	3,9	8	29	20	11
4	4,2	12	32	23	15
5	4,2	16	32	23	15
6	4,4	20	33	25	18
7	4,5	29	34	27	20
8	7,4	44	56	50	45
9	7,4	49	56	51	46
10	8,4	54	63	59	54

Tabelle 28: Vergleich zwischen experimentell ermitteltem und unter der Annahme von 0, 3 und 6 Hydratwassern pro nicht ausgetauschtem Natriumion errechnetem Eintauschgrad mit $\text{Me}(\text{EO})_{12}$ Py^+ -Ionen; Masse: ca. 611 g/mol; Molekülvolumen: ca. 922 Å³

dratwassermoleküle aus dem Schichtzwischenraum entfernt (Probe 3). Für die Proben 4 und 5 mit einem experimentell ermittelten Eintauschgrad von ca. 32 und 39% der CEC werden wiederum Werte erhalten, die einer dichtesten Packung von Polyetherkationen sowie hydratisierten Natriumionen im Schichtzwischenraum entsprechen.

Eine deutliche Abweichung hiervon tritt bei der Probe mit einer Eintauschgrad von ca. 46% auf. Dieser Wert entspricht nahezu dem berechneten maximalen Wert für nicht hydratisierte Natriumionen. Die Schichtaufweitung

Probe	Δd	Eintauschgrad in % der CEC			
Nr.	[Å]	gefunden	maximal möglicher Wert für x gebundene Wasser pro Na im Schichtzwischenraum		
			x=0	x=3	x=6
1	3,5	5	20	13	6
2	4,2	10	24	17	11
3	4,5	16	25	19	13
4	8,0	32	46	40	35
5	8,4	39	48	43	39
6	8,2	46	47	43	39

Tabelle 29: Vergleich zwischen experimentell ermitteltem und unter der Annahme von 0, 3 und 6 Hydratwassern pro nicht ausgetauschtem Natriumion errechnetem Eintauschgrad mit $\text{Me}(\text{EO})_{18,5}$ Py^+ -Ionen, Masse: ca. 811 g/mol, Molekülvolumen: ca. 1224 Å³

dieses Präparats kann wie erwähnt durch eine Polyetherkation-Doppelschicht gedeutet werden. Möglicherweise werden auch bei der Ausbildung dieser Struktur Hydratwassermoleküle durch Ethersauerstoffe ersetzt.

Bei einer Diskussion dieser Ergebnisse muß allerdings noch berücksichtigt werden, daß in den Röntgendiagrammen sämtlicher Präparate auch Reflexe im 2 θ -Bereich zwischen ca. 2 und 3,5 Å auftreten, d.h. es liegen auch Bereiche mit relativ hohen Schichtabständen vor. Für die oben angeführten Berechnungen wurde nur der intensivste 001-Reflex der Präparate herangezogen. Auf die Probenanteile mit hohen Schichtabständen können diese Überlegungen nicht übertragen werden.

3.4. Strukturänderungen im Schichtzwischenraum

3.4.1. Alterung von $\text{Me(EO)}_{16,6}\text{Py}^+$ -belegten Präparaten

Wie bereits erwähnt weisen die Proben der Eintauschisotherme von $\text{Me(EO)}_{16,6}\text{PyMes}$ ein deutliches Alterungsverhalten auf. Die Röntgendiagramme der gealterten Präparate wurden bereits in Kapitel C.II.3.2.4. besprochen und sind in Abbildung 45 zusammengestellt.

Ein deutlich verschiedenes Bild zeigen die Diagramme der Proben der Eintauschisotherme von $\text{Me(EO)}_{16,6}\text{Py}^+$ -Ionen 5 Tage nach der Abtrennung der Festkörperanteile von der Gleichgewichtslösung (Proben im lufttrockenen Zustand). In Abb. 48 sind diese Röntgendiffraktogramme (vorn) sowie nochmals die Diagramme der gealterten Proben (hinten) zusammengefaßt. Zu beachten ist hierbei, daß die Diagramme in Abbildung 48 vorn verglichen mit den gealterten Proben mit der vierfachen Empfindlichkeit aufgenommen wurden.

Die Diffraktogramme weisen auf sehr komplexe Verhältnisse hin. Bei einer eingetauschten Menge von ca. 4,9 mval/100g zeigt das Diagramm zwei breite Reflexe bei $2\theta = \text{ca. } 7^\circ$ und ca. 3° . Ein steiler Anstieg in Richtung kleinerer 2θ -Winkel deutet auf Bereiche mit noch wesentlich höheren Schichtabständen hin. Im Diffraktogramm der Probe mit einer eingetauschten Menge von ca. 9,7 mval/100g sind diese beiden Reflexe ebenfalls erkennbar, die Interferenz bei $2\theta = \text{ca. } 7^\circ$ verschiebt sich auf ca. $6,5^\circ$ (entsprechend 12,5 und $13,5 \text{ \AA}$). Außerdem tritt ein dritter Reflex bei $2\theta = \text{ca. } 5^\circ$ auf, einen Reflex in diesem Bereich zeigte die maximal ausgetauschte Probe von $\text{Me(EO)}_{12}\text{Py}^+$ -Ionen. Beim nächsthöheren Eintauschgrad (16,9 mval/100g) ist der vorhergehend beschriebene Reflex nur mehr sehr schwach erkennbar; die beiden anderen auftretenden Interferenzen sind weitgehend identisch mit denen der Probe mit dem geringsten Eintauschgrad.

Wesentlich andere Verhältnisse liegen in der Probe mit einer eingetauschten Menge von 34 mval/100g vor. Das Diffraktogramm weist auf ein Präparat mit einem wesentlich höheren Ordnungsgrad hin. Es tritt ein sehr intensiver scharfer Reflex bei $2\theta = 5^\circ$ auf (entsprechend $17,5 \text{ \AA}$). Die-

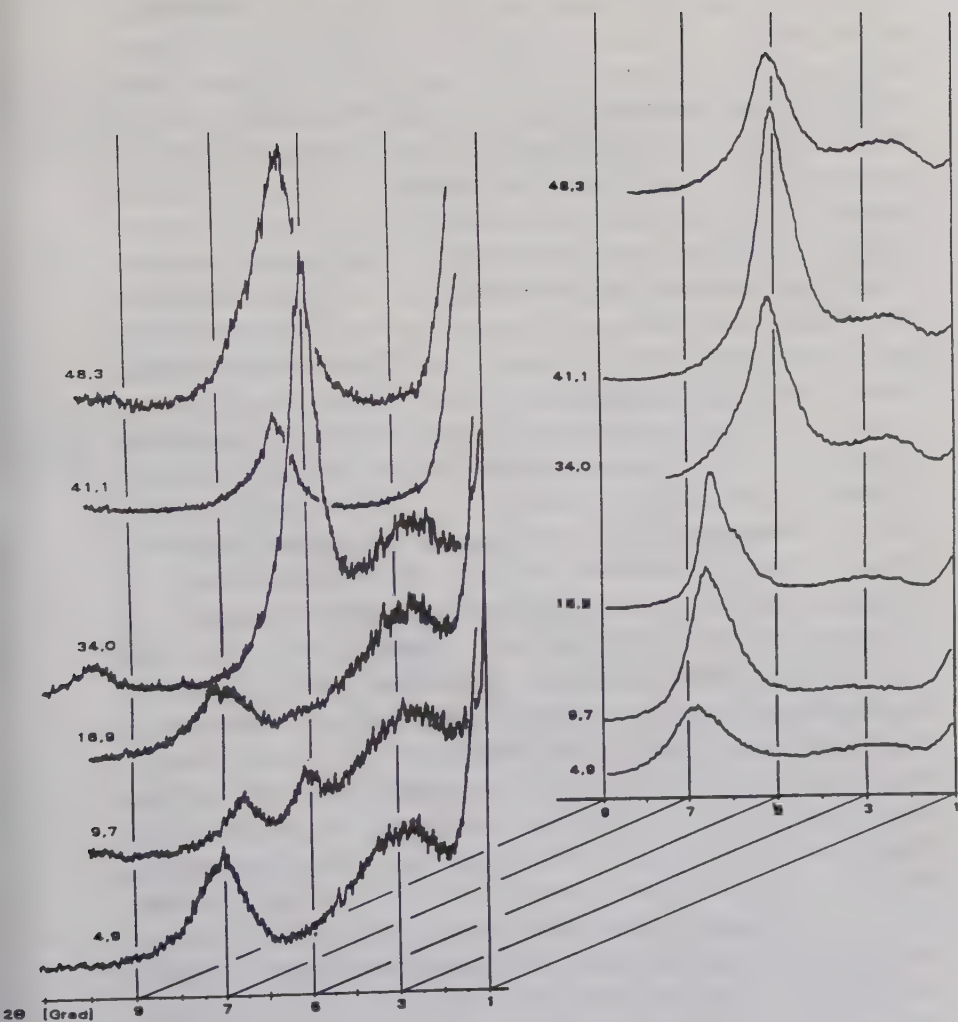


Abb. 48: Röntgendiffraktogramme der Proben der Eintauchisotherme von $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{PyMes}$ in Wyoming-Montmorillonit nach 5 Tagen Standzeit (vorn) sowie nach einem Jahr Standzeit (hinten); die Zahlen neben den Diagrammen geben die eingetauschte Menge in mval/100g an.

ser Reflex kann wiederum durch flachliegende "Polymer"-Doppelschichten gedeutet werden.

Die Diagramme der beiden höheren Eintauschgrade (41,1 bzw. 48,3 mval/100g) zeigen Interferenzen bei $2\Theta = \text{ca. } 5,5$ Grad; außerdem ist ein steiler Anstieg in Richtung sehr kleiner 2Θ -Winkel festzustellen, der auf Probenanteile mit hohen Schichtabständen hindeutet.

Verglichen mit den oben beschriebenen Diagrammen weisen die Diffraktogramme der gealterten Proben in Abbildung 48 hinten deutlich schärfere und intensivere Reflexe auf. Mit zunehmender Zeitdauer liegt in den Präparaten offensichtlich ein höherer Ordnungsgrad vor, es ist wie erwähnt ein Hauptreflex im Bereich zwischen $2\Theta = \text{ca. } 7$ Grad (niedrige Eintauschgrade) und ca. 5 Grad (hohe Eintauschgrade) sowie ein breiter, wenig intensiver Reflex im 2Θ -Bereich zwischen 2 und 3,5 Grad erkennbar. Der Hauptreflex verschiebt sich bei der Alterung in Richtung kleinerer 2Θ -Winkel, gleichzeitig nimmt der steile Anstieg in Richtung $2\Theta = 1$ Grad ab. Bei den Präparaten mit eingetauschten Mengen von ca. 41 und ca. 48 mval/100g scheint ein Abbau von Bereichen mit relativ hohen Schichtabständen zugunsten der Ausbildung einer Polyetherkation-Doppelschicht stattzufinden.

In Analogie hierzu findet auch bei dem in Abbildung 29 auf Seite 87 dargestellten Trocknungsvorgang einer maximal mit $\text{Me(EO)}_{16,6}\text{Py}^+$ -Ionen belegten Montmorillonitprobe ein Abbau von Bereichen hoher Schichtabstände statt. Bei diesem Präparat weist allerdings bereits die einmal luftgetrocknete Probe einen Reflex bei $2\Theta = \text{ca. } 5$ Grad ($d = \text{ca. } 17,7 \text{ \AA}$) auf, während bei den oben beschriebenen Präparat mit einer eingetauschten Menge von ca. 48 mval/100g ein entsprechender Reflex erst bei der gealterten Probe vorliegt. Die luftgetrocknete Probe nach einer Standzeit von 5 Tagen zeigt hier eine Interferenz entsprechend einem Schichtabstand von ca. $16 \text{ \AA}$. Auch die Änderung der Schichtabstände bei der Alterung weist darauf hin, daß hier andere Vorgänge stattfinden müssen als bei den in Abbildung 29 beschriebenen Quellungs-/Trocknungszyklen. Während im letzteren Fall offenbar Doppelschichtstrukturen in Monoschichtstrukturen umgewandelt werden müssen, d.h. die Reflexe sich zu größeren Winkeln hin verschieben, findet hier eine Verschiebung der intensivsten Interferenz zu kleineren Winkeln hin statt. Die gealterten Proben weisen wiederum eine Doppelschichtstruktur auf.

Das Präparat aus Abbildung 29 und das obengenannte Präparat aus der Bestimmung der Eintauschisotherme unterscheiden sich wesentlich in ihrer Präparation. Für das Präparat der Abbildung 29 wurde ein dünner Film des belegten Montmorillonits auf einen Träger aufgetrocknet, der Trocknungsvorgang erfolgte relativ langsam. Bei der Bestimmung der Eintauschisothermen erfolgte die Abtrennung der Tonbestandteile wie erwähnt durch Druckfiltration. Hierbei läßt es sich in der Regel kaum vermeiden, daß die letzten Flüssigkeitsreste aus der Montmorillonitschicht auf dem Filter durch den Stickstoffstrom entfernt werden, d.h. der Trocknungsvorgang erfolgt meist extrem schnell, weiterhin sind die erhaltenen "Filme" wesentlich dicker. Das luftgetrocknete Präparat in Abbildung 29 sollte demnach von Anfang an einen vergleichsweise höheren Ordnungsgrad aufweisen, ein entsprechender Ordnungsgrad wird möglicherweise von der durch Druckfiltration abgetrennten Probe erst nach einem längeren Zeitraum erreicht.

3.4.2. Strukturänderungen durch Quellungs-/Trocknungszyklen

Eine teilweise Umwandlung einer Doppelschicht- in eine Monoschichtstruktur wurde bereits in Abbildung 29 für ein maximal mit $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{Py}^+$ -Ionen belegtes Präparat beschrieben. Hierbei treten nach 5 Zyklen (Quellung mit Wasser / Lufttrocknung) eine gegenüber dem ursprünglichen Reflex bei $2\Theta = \text{ca. } 5^\circ$ ($d = 17,7 \text{ \AA}$) deutlich verbreiterte Interferenz auf, die sich durch die Überlagerung dieses Reflexes mit der einer Monoschichtstruktur entsprechenden Interferenz bei $2\Theta = \text{ca. } 6,2^\circ$ ($d = 14,2 \text{ \AA}$) beschreiben läßt. Diese beiden Diagramme sind in Abbildung 48 nochmals dargestellt.

Das dritte Diagramm in Abbildung 49 wurde nach der Quellung mit Acetonitril und anschließender Lufttrocknung erhalten. Wie bereits früher ausgeführt, wird durch Acetonitril eine deutliche Schichtaufweitung bewirkt, d.h. die Fähigkeit der Polyetherketten zu Konformationsänderungen im Schichtzwischenraum sollte erhöht sein. Das Diagramm (c) weist einen sehr intensiven und scharfen Reflex bei $2\Theta = 6,2^\circ$ entsprechend einem Schichtabstand von $14,2 \text{ \AA}$ auf, ein zweiter sehr breiter Reflex bei $2\Theta = \text{ca. } 3^\circ$

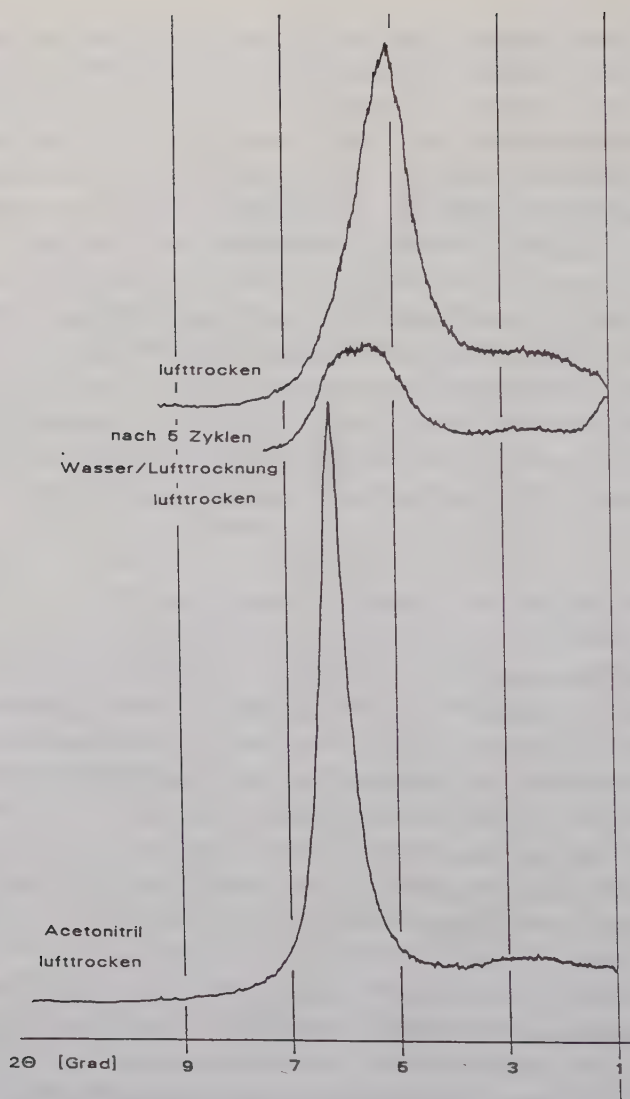


Abb. 49: Röntgendiagramme einer maximal $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{Py}^+$ -belegten Montmorillonitprobe, (a) einmal luftgetrocknet, (b) nach 5 Zyklen Quellung mit Wasser / Lufttrocknung, (c) nach der Quellung mit Acetonitril und anschließender Lufttrocknung

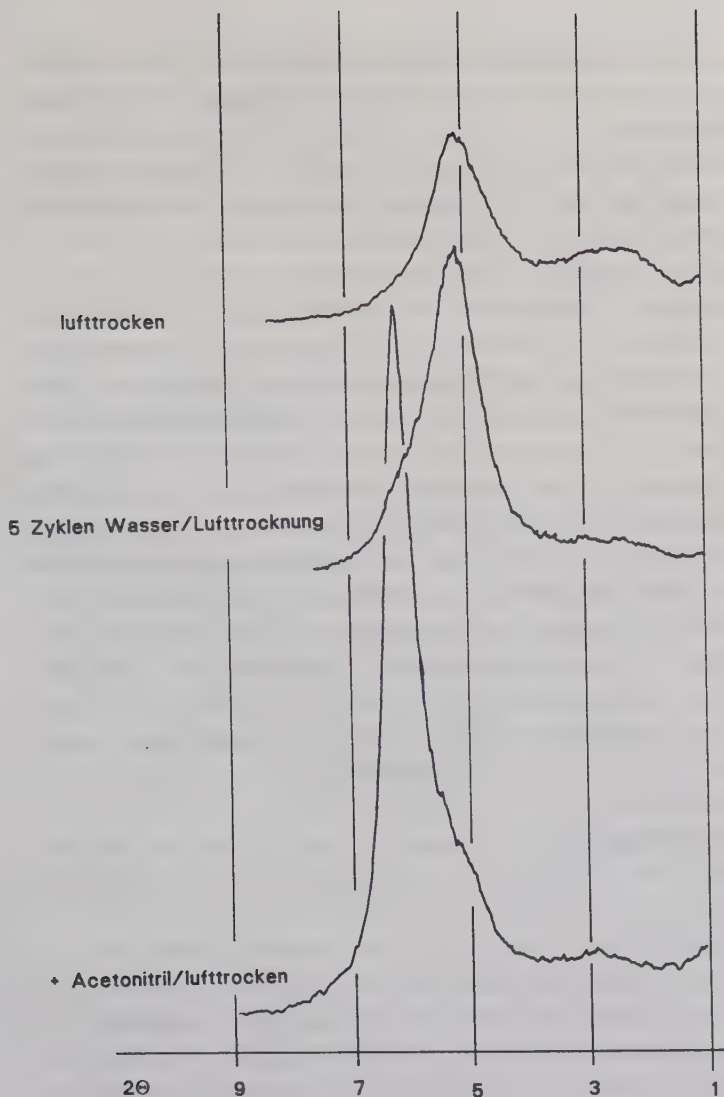


Abb. 50: Röntgendiagramme der Probe Nr. 6 der Eintauchisotherme von $\text{Me(EO)}_{16.6}\text{PyMes}$ (ca. 48 mval/100g eingetauscht); (a) einmal luftgetrocknet; (b) nach 5 Zyklen Quellung mit Wasser / Lufttrocknung; (c) nach der Quellung mit Acetonitril und anschließender Lufttrocknung

Grad ist schwach erkennbar. Offensichtlich wurde durch den Quellungs- und Trocknungsvorgang mit Acetonitril eine annähernd einheitliche Monoschichtstruktur stabilisiert.

Ein vergleichbares Verhalten zeigt auch die Probe 6 der Eintauschisotherme von $\text{Me(EO)}_{16,6}\text{PyMes}$ (ca. 48 mval/100g eingetauscht). In Abbildung 50 (a) ist nochmals das Diagramm der gealterten luftgetrockneten Probe dargestellt. Abbildung 50 (b) zeigt das Diagramm dieser Probe nach 5 Zyklen Quellung mit Wasser / Lufttrocknung; der Hauptreflex bei $2\Theta = \text{ca. } 5^\circ$ zeigt eine verglichen mit dem ursprünglichen Reflex höhere Intensität und weist eine deutliche Asymmetrie in Richtung kleinerer 2Θ -Winkel auf. Man könnte bei dieser Interferenz wiederum an die Überlagerung der ursprünglichen Interferenz mit einem Reflex bei $2\Theta = \text{ca. } 6^\circ$ denken. Gleichzeitig zeigt das Diagramm (b) im 2Θ -Bereich zwischen ca. 2° und ca. 4° Grad vergleichsweise einen wesentlich verminderten Untergrund.

In Abbildung 50 (c) ist das Diagramm der Acetonitril-gequollenen und luftgetrockneten Probe dargestellt. Das Diffraktogramm wurde gegenüber den Diffraktogrammen (a) und (b) mit der doppelten Empfindlichkeit gemessen. Aus der Lage des Hauptreflexes errechnet sich wiederum ein d-Wert von ca. $14,2 \text{ \AA}$, d.h. auch in diesem Fall liegt ein nahezu einheitliches Präparat mit einer Monoschichtstruktur vor. Eine Schulter mit vergleichsweise geringerer Intensität bei $2\Theta = \text{ca. } 5^\circ$ deutet auf geringe Restbereiche mit einer Doppelschichtstruktur hin.

Analoge Umwandlungen durch Quellungen mit Acetonitril und anschließende Lufttrocknung werden auch bei mit $\text{Me(EO)}_{12}\text{Py}^+$ -Ionen belegten Präparaten beobachtet.

Die Deutung dieses Phänomens ist nicht unproblematisch. Würde man annehmen, daß die Doppelschichtstruktur ohne Entfernung von organischen Kationen aus dem Schichtzwischenraum vollständig zu einer Monoschichtstruktur kollabiert, so müßte man für die dichteste Packung der Polyetherpyridiniumkationen eine Dichte von ca. $1,7 \text{ g/cm}^3$ annehmen. Dieser Wert erscheint für die verwendeten organischen Kationen sehr unwahrscheinlich.

Andere Deutungsmöglichkeiten müssen daher von einer Entfernung eines gewissen Anteils der kationischen Polyetherkationen aus dem Schichtzwischenraum ausgehen. Hierzu müssen Platzwechselvorgänge stattfinden. Eine

Möglichkeit wäre die Wanderung von organischen Kationen an die äußere Oberfläche der Montmorillonitkristalle. Da man jedoch annehmen kann, daß die äußere Oberfläche mindestens im gleichen Ausmaß mit Polyetherpyridiniumionen belegt ist wie der Schichtzwischenraum, muß die zusätzliche Kationenaustauschfähigkeit hier relativ gering sein. Bei einer angenommenen Dichte der Packung zwischen den Silicatschichten von maximal $1,2 \text{ g/cm}^3$ müßten jedoch ca. 30% der Polymerkationen aus dem Kristallinneren entfernt werden. Dies wäre nur vorstellbar, wenn gleichzeitig Fraktionierungen nach der Länge der Polyetherketten stattfinden. Unter dieser Annahme müßten kurzkettigere Fraktionen im Schichtzwischenraum verbleiben, während langkettigere Moleküle bevorzugt an der äußeren Oberfläche gebunden werden.

Es ist auch vorstellbar, daß ein Teil der Polyetherkationen nicht eingetauscht, sondern als Mesylat im Schichtzwischenraum eingelagert wird. Da bei der quantitativen Bestimmung der kationischen Polyetherderivate nur der Gehalt an Pyridiniumionen in der Gleichgewichtslösung bestimmt wird, kann diese Möglichkeit nicht sicher ausgeschlossen werden. Eine Quellung mit Acetonitril könnte nun ein Auswaschen dieser als Ionenpaare eingelagerten Polyetherbestandteile bewirken.

Welche dieser Hypothesen in diesem Fall zutrifft, kann zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht sicher festgestellt werden.

3.5. Zusammenfassung der Röntgendaten

Im Folgenden seien zunächst die wichtigsten auftretenden Effekte nochmals zusammengefaßt:

a) Die feuchten mit Polyetherkationen belegten Montmorillonitpräparate weisen sehr hohe Schichtabstände auf, die mit den zur Verfügung stehenden Geräten nicht mit befriedigender Genauigkeit erfaßt werden können ($> 90 \text{ \AA}$). Sie bilden gallertartige sehr viskose Massen mit einem hohen Lösungsmittegehalt, der Anteil an streufähigem Material in den Präparaten ist meist gering, so daß auswertbare Röntgendiffraktogramme kaum erhalten werden.

b) Getrocknete maximal belegte Präparate weisen in der Regel relativ scharfe und intensive Interferenzen entsprechend einem Schichtabstand im Bereich von 14 bis $15 \text{ \AA}$ bzw 17 bis $18 \text{ \AA}$ auf. Diese Abstände können befriedigend durch die Annahme einer Polyetherkation- Monoschicht bzw. Doppelschicht erklärt werden können. Neben diesen Interferenzen treten relativ intensitätsschwache breite Interferenzen im 2θ -Bereich zwischen ca. 2 und 3 Grad auf ($d =$ ca. 30 bis $45 \text{ \AA}$). Im Gegensatz zu Untersuchungen mit n -Alkylpyridiniumsalzen konnten keine scharfen Interferenzen gefunden werden, die sich durch die Annahme von Pseudo-Dreifachschichtstrukturen deuten lassen. Auch nach dem Eintausch mit kationischen Polyetherderivaten mit sehr hohen Molekulargewichten (quartäres Lutensol ED 370: ca. 10000 g/mol) weisen getrocknete Präparate einen Schichtabstand von maximal $18,5 \text{ \AA}$ auf.

c) Bei der Trocknung werden die Eigenschaften der polyetherbelegten Präparate irreversibel verändert. Die getrockneten Präparate weisen gegenüber den feuchten Proben einen wesentlich hydrophoberen Charakter auf. Mit Wasser kann in aller Regel keine Quellung mehr erreicht werden. Eine Schichtaufweitung wird mit polaren organischen Verbindungen wie beispielsweise Acetonitril, Dimethylsulfoxid und N -Methylformamid beobachtet, alle diese Lösungsmittel weisen relativ gute Solvatationseigenschaften für Kationen auf.

Nach dem Eintausch von kationischen Polyetherderivaten werden wie erwähnt im wesentlichen Mono- und Doppelschichtstrukturen ausgebildet. Die Irreversibilität der Trocknungsvorgänge und die Quellungseigenschaften deuten darauf hin, daß in den belegten Präparaten spezifische Wechselwirkungen zwischen den Silicatschichten und den Polyethermolekülen vorliegen müssen. Auffällig ist auch, daß selbst beim Eintausch von $\text{Me(EO)}_3\text{Py}^+$ -Ionen kein quantitativer Eintausch erreicht werden kann, d.h. es verbleiben in sämtlichen untersuchten Fällen anorganische Kationen im Schichtzwischenraum. Die Berechnungen zum "Molekül"-Volumen legen die Vermutung nahe, daß bei der Ausbildung von geordneten Strukturen im Schichtzwischenraum ein Teil des Hydratwassers dieser anorganischen Kationen durch die Ethersauerstoffe verdrängt wird. Möglicherweise liegt hier eine Komplexierung der Kationen durch die Polyethermoleküle vor. Um hier nähere Aussagen machen zu können, soll im folgenden Kapitel zunächst das Verhältnis von Ethersauerstoffatomen zu anorganischen Zwischenschichtkationen nach dem Eintausch der Polyetherkationen näher betrachtet werden.

4. Berechnungen zum Verhältnis Metallkationen/Ethersauerstoffatome im Schichtzwischenraum nach dem Eintausch von Polyether-Kationen

Die Plateauwerte der in Kapitel 2.1. beschriebenen Eintauchisothermen sind in Tabelle 30 nochmals zusammengefaßt:

Me(EO) ₃ PyMes	ca. 71	mmol/100g Silicat
Me(EO) _{7,5} PyMes	ca. 61	mmol/100g Silicat
Me(EO) ₁₂ PyMes	ca. 60	mmol/100g Silicat
Me(EO) _{16,5} PyMes	ca. 48	mmol/100g Silicat
ED 370 quat. / Na-Mont.	ca. 5,5	mmol/100g Silicat
ED 370 quat. / Ca-Mont.	ca. 3,7	mmol/100g Silicat

Tab. 30: Plateauwerte der bisher beschriebenen Eintauchisothermen

In keiner der beschriebenen Isothermen wurde die Kationenaustauschkapazität der verwendeten Montmorillonite erreicht, d.h. es verbleiben im Schichtzwischenraum nicht ausgetauschte Metallkationen. Ein erhöhter Austauschgrad konnte im Falle von Calcium- und Zn-Montmorillonit durch die Zugabe von Komplexbildner (CDTA) nicht erreicht werden.

Wie bereits erwähnt, ließen sich einmal geflockte polymerbelegte Präparate in aller Regel nicht mehr redispergieren. Die Röntgendiffraktogramme der geflockten Präparate wiesen Reflexe auf, die sich abhängig vom mittleren Molekulargewicht des Polymeren durch flachliegende Polymereinfach- bzw. Polymerdoppelschichten erklären lassen.

Die gängigsten quantitativen Bestimmungsverfahren beruhen wie bereits beschrieben auf der Komplexierung von Bariumionen durch die Polyetherketten [42-45]. Diese komplexen Polykationen können durch große Anionen wie beispielsweise Tetraphenylboratanionen oder die Anionen zahlreicher Hete-

ropolysäuren ausgefällt und quantitativ bestimmt werden (z.B. gravimetrisch oder nach erneutem Lösen bei geeigneter Wahl des Fällungsreagens photometrisch). Auch die Schichtsilicatplättchen stellen in gewissem Sinne große Polyanionen dar. Es ist vorstellbar, daß in den geflochtenen Präparaten die Silicatplättchen durch kationische Polymer-Metallkation-Komplexe verbrückt sind. Um Aussagen zu dieser Hypothese machen zu können, ist es zunächst nötig, das Verhältnis von Ethersauerstoffatomen zu verbliebenen Metallkationen im Schichtzwischenraum zu berechnen. In Tabelle 31 sind diese Daten für die quartären Pyridiniumsalze $\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$, $\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{PyMes}$, $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{PyMes}$ und $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{PyMes}$ zusammengestellt. Bei diesen Betrachtungen sind nur die Sauerstoffatome der Polyetherketten berücksichtigt. Die Beteiligung der Sauerstoffatome der Silicatschicht kann jedoch nicht a priori ausgeschlossen werden, auf ihre potentiellen Komplexbildungseigenschaften wird an späterer Stelle näher eingegangen. Formal sollten bei einer Beteiligung der Silicatsauerstoffe die O/Na-Verhältnisse in Spalte 5 der Tabelle 31 um den Wert 6 erhöht sein.

Polymer	P	Na	n	O/Na
$\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$	71	34	3	6,3
$\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{PyMes}$	61	44	7,5	10,4
$\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{PyMes}$	60	45	12,1	16
$\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{PyMes}$	48	57	16,5	9,8

Tab. 31: Berechnung zum Verhältnis Ethersauerstoffatome/Natriumionen nach dem Eintausch im Schichtzwischenraum (P: Eingetauschte Polymermenge (mval/100g Ton) ; Na: Verbliebene Na-Ionen im Schichtzwischenraum (mval/100g Ton) ; n: Anzahl EO-Einheiten pro Polymermolekül ; O/Na: Verhältnis Ethersauerstoffe/Natriumionen im Schichtzwischenraum

Im Schichtzwischenraum fallen auf jedes Natriumion zwischen 6 und 16 Ethersauerstoffe. Der relativ hohe Wert im Falle von $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{PyMes}$ kann

eventuell als Hinweis auf eine Fraktionierung bei der Herstellung des quartären Pyridiniumsalzes gelten; das hier verwendete Produkt enthält wie beschrieben ca. 42% nicht umgesetztes nichtionisches Ausgangsprodukt. Bei der Berechnung der Ethersauerstoffe wird vom theoretisch berechneten Molekulargewicht ausgegangen. Falls bei der Herstellung die Mesylierung von kürzerkettigen Molekülen gegenüber längerkettigen deutlich bevorzugt ist, so ergibt sich für den quaternierten Anteil im Produktgemisch ein niedrigeres mittleres Molekulargewicht und dementsprechend ein geringerer Anteil an Ethersauerstoffen pro Molekül.

Eine weitere Deutungsmöglichkeit hierfür wäre, daß pro kationischem Polyethermolekül nur ein anorganisches Kation komplexiert wird. Im Falle von $\text{Me(EO)}_{7,6}\text{PyMes}$ und $\text{Me(EO)}_{12}\text{PyMes}$ reicht die eingetauschte Menge an "Polymer"-Molekülen hierfür aus. Ein Sauerstoff/Natrium-Verhältnis von ca. 16 im Falle von $\text{Me(EO)}_{12}\text{Py}^+$ -Ionen würde unter dieser Annahme bedeuten, daß nicht alle Ethersauerstoffatome des Moleküls an einer Komplexbildung beteiligt sind. Die Werte für die mit $\text{Me(EO)}_{7,6}\text{Py}^+$ - und $\text{Me(EO)}_{16,6}\text{Py}^+$ -Ionen belegten Montmorillonitpräparate sind nahezu identisch ($\text{O/Na} = 10,4$ bzw. 9,8). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß ein Teil der Polyethermoleküle mehr als ein anorganisches Kation komplexiert. Es wäre allerdings auch denkbar, daß wiederum nur eine einfache Komplexbildung auftritt und die restlichen Natriumionen (ca. 9 mval/100g Ton) hydratisiert vorliegen.

Komplexe von Polyethern mit Alkali- und Erdalkalikationen werden in zahlreichen Publikationen beschrieben [46-64]. Der überwiegende Teil dieser Veröffentlichungen beschreibt die Wechselwirkungen zwischen Kationen und Polyethermolekülen in organischen Solventien wie beispielsweise Nitromethan oder Methanol. Häufig werden die Komplexe durch einfaches Mischen der Komponenten und Entfernen des Lösungsmittels isoliert und spektroskopisch oder chemisch untersucht. In der überwiegenden Zahl der Publikationen weisen die erhaltenen Komplexe ein Verhältnis von Ethersauerstoffen zu Metallkation von ca. 8,5-9 (im Falle von einwertigen Kationen) und ca. 11-15 (zweiwertige Kationen) auf. Aus wässriger Lösung wurden nur sehr wenige Untersuchungen durchgeführt. Delduca et. al. [51] isolierten definierte Alkali-/Erdalkali-Kation-Polyalkylenoxid-Komplexe durch Fällung mit Natriumtetraphenylborat. Die Autoren fanden für Natriumionen ein Sauerstoff/

Kation-Verhältnis von ca. 8,5 (Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1540, Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1025) und für Magnesiumionen und Bariumionen ein Verhältnis von ca. 10,5 (Polyethylenglykol 1025) bzw. 12 (Polypropylenglykol 1025 und 2025).

Die oben beschriebenen Werte gelten für Polymerverbindungen in Lösung mit zumindest einer endständigen Hydroxylgruppe. Es ist anzunehmen, daß für Polymere, die mit einem Molekülende an einen Festkörper fixiert sind, wegen der geringeren konformativen Freiheitsgrade mehr Ethylenoxideinheiten pro Metallkation benötigt werden, um einen stabilen Komplex zu bilden. Andererseits ist es vorstellbar, daß fixierte Polyethermoleküle wegen der geringeren Beweglichkeit insgesamt verglichen mit Molekülen in Lösung die besseren Komplexierungseigenschaften aufweisen und möglicherweise annähernd starre kronenetherähnliche Strukturen ausbilden können.

Nochmals höhere Werte für das Verhältnis O/Na sollten sich bei der Verwendung von an beiden Enden an die Silicatschicht fixierten Polymerbiskationen ergeben. In Tabelle 32 sind die entsprechenden Berechnungen für quartäre Bispyridiniumsalze von Polyglykolethern aufgeführt. Die Ausgangsdaten der Berechnungen wurden der Dissertation von U. Scholz [14] entnommen.

Polymer	P	Na	n	O/Na
1314	60	45	22,7	15
2314	50	55	45,5	20,7
3314	30	75	68,2	13,6
6314	18	87	136	14,1

Tab. 32: Berechnung des O/Na-Verhältnisses im Schichtzwischenraum für quartäre Bispyridiniumsalze von Polyethylenglykolen (P: Eingetauschte Polymermenge (mval/100g Ton) Na: Verbliebene Na-Ionen im Schichtzwischenraum (mval/100g Ton) n: Anzahl EO-Einheiten pro Polymermolekül O/Na: Verhältnis Ethersauerstoffe/Natriumionen im Schichtzwischenraum)

Bei Verbindungen dieses Typs entfallen zwischen 14 und 20 Ethersauerstoffe auf ein Natriumion im Schichtzwischenraum.

In den bisher berücksichtigten Polymer-Schichtsilicat-Komplexen wurden nur einwertige Zwischenschichtkationen berücksichtigt. Die Eintauschisothermen von quartärem Lutensol ED 370 wurden für Natrium- und Calcium-Montmorillonit bestimmt. In der folgenden Tabelle 33 sind die Berechnungen für diese Polymeren aufgeführt.

Die Plateauwerte der Isothermen betrugen 5,5 mmol/100g (Na-Mont.) bzw. 3,7 mmol/100g (Ca-Mont.). Bei den quartären Lutensolderivaten handelt es sich um Biskationen, wobei die beiden kationischen Zentren nur ca. 5 Å voneinander entfernt sind. Es ist daher vorstellbar, daß ein Teil der Polymerkationen als Monokation zusammen mit einem Tosylatanion eingelagert wird. Als tatsächlicher Eintausch wären dann z.B. für Na-Montmorillonit Werte zwischen 5,5 und 11 mval/100g Ton möglich. Bei den geringen Eintauschraten und dem geringen Schwefelgehalt der quartären Ammoniumsalze lassen sich allerdings die eventuell im Schichtzwischenraum eingelagerten Anionen analytisch praktisch nicht bestimmen.

Ton	P	X	n	O/Na O/Ca
Na-Mont.	5,5	75-80,5	208	14,2-15,2
Ca-Mont.	3,7	39,3-41,2	208	18,7-19,5

Tab. 33: Berechnung des O/X-Verhältnisses im Schichtzwischenraum für quartäres Lutensol ED 370 (P: Eingetauschte Polymermenge (mmol/100g Ton) X: Verbliebene Kationen im Schichtzwischenraum (mmol/100g Ton) n: Anzahl EO-Einheiten pro Polymermolekül O/X: Verhältnis Ethersauerstoffe/ Metallkationen im Schichtzwischenraum). Die angegebenen Grenzwerte entsprechen einem Eintausch als Mono- bzw. als Biskation.

Der Komplex quartäres Lutensol ED 370 / Na-Montmorillonit enthält pro Natriumion zwischen 14 und 15 Ethersauerstoffe. Ein an der Silicatoberfläche fixiertes Lutensolderivat besitzt 4 Polyetherketten, die aus einem Propylenoxidblock und einem Ethylenoxidblock bestehen. Die in Tabelle 26 gezeigte Rechnung beruht auf der Annahme, daß die Sauerstoffatome beider Blöcke gleichberechtigt an der potentiellen Komplexierung der Natriumionen beteiligt sind. Unter der Annahme der alleinigen Beteiligung der Polyethylenglykol-ether-Sauerstoffe würde sich ein O/Na-Verhältnis von 10,6 bis 11,6 ergeben. Dieses Verhältnis entspricht in etwa den Werten für die Pyridiniumsalze der Polyethylenglykolmonomethylether.

Bei der Einlagerung der quartären Lutensolderivate in Calcium-Montmorillonit ergeben sich für beide denkbaren Fälle höhere Werte. Im Falle einer alleinigen Komplexierung der Calciumionen durch die Sauerstoffe des EO-Anteils würden sich 14 bis 14,7 Sauerstoffe pro Kation ergeben (bei Beteiligung des PO-Anteils 18,7 bis 19,5).

Die entsprechenden Verhältnisse für den Eintausch von $\text{Me(EO)}_3\text{PyMes}$ und $\text{Me(EO)}_{16,6}\text{PyMes}$ in Lithium-, Calcium- und Zink-Montmorillonit (siehe Kap. C.2.2.) sind in Tabelle 34 aufgeführt.

Die Zugabe von CDTA als Komplexbildner zur Eintauschlösung hat offensichtlich keinen wesentlichen Einfluß auf das Sauerstoff/Metallkation-Verhältnis im Schichtzwischenraum.

Zusammenfassend lassen sich für die Alkali- und Erdalkalikationen im Schichtzwischenraum der Komplexe mit Polyglykoletherderivaten mit einer endständigen Pyridiniumgruppe die in Tabelle 35 zusammengestellten Verhältnisse O/Metallkation angeben.

Polymer	Ton	P	X	n	O/Kation
Me(EO) ₃ PyMes	Li/Wasser	62,3	12,7	3	14,8
Me(EO) ₃ PyMes	Zn/Wasser	61,3	13,7	3	26,8
Me(EO) ₃ PyMes	Zn/CDTA	62,2	12,8	3	29,2
Me(EO) ₃ PyMes	Ca/Wasser	68,6	17,4	3	23,6
Me(EO) ₃ PyMes	Ca/CDTA	68,0	18	3	22,6
Me(EO) _{16,5} PyMes	Li/Wasser	34,0	41	16,5	13,7
Me(EO) _{16,5} PyMes	Zn/Wasser	31,3	43,7	16,5	23,6
Me(EO) _{16,5} PyMes	Zn/CDTA	33,0	42,0	16,5	25,9
Me(EO) _{16,5} PyMes	Ca/Wasser	29,0	57	16,5	16,7
Me(EO) _{16,5} PyMes	Ca/CDTA	32,7	53,3	16,5	20,2

Tab. 34: Berechnung des O/Metallkation-Verhältnisses im Schichtzwischenraum bei der Einlagerung von Me(EO)₃PyMes und Me(EO)_{16,5}PyMes in Li-, Ca- und Zn-Montmorillonit. (P: Eingetauschte Polymermenge (mval/100g Ton) X: Verbliebene Kationen im Schichtzwischenraum (mval/100g Ton) n: Anzahl EO-Einheiten pro Polymermolekül O/Kation: Verhältnis Ethersauerstoffe/Metallkationen im Schichtzwischenraum)

Li ⁺	13,7 - 14,8	[0,68]
Na ⁺	6,3 - 10,4 (16)	[0,97]
Ca ⁺⁺	16,7 - 23,6	[0,99]
Zn ⁺⁺	23,6 - 29,2	[0,74]

Tab. 35: Verhältnis Ethersauerstoffe/Metallkationen im Montmorillonit-Schichtzwischenraum nach der Einlagerung von Polyethylenglykoetherderivaten mit einer endständigen Pyridiniumgruppe. Die Zahlen in Klammern geben den Ionenradius des jeweiligen Metallkations in Ångström an.

Die beiden Kationen mit einem Ionenradius von ca. 0,97 bzw. 0,99 Å weisen deutlich geringere O/Metallkation-Verhältnisse auf als die beiden Kationen mit einem Ionenradius von 0,68 bzw. 0,74 Å. Polyalkylenoxiderivate weisen gegenüber Metallkationen mit einem Ionenradius von ca. 1,33 Å die besten Komplexbildungseigenschaften auf (z.B. Barium- oder Kaliumionen). Wenn der Radius des zu komplexierenden Ions deutlich geringer ist, so sollte die Ausbildung einer zur Komplexbildung günstigen Konformation der Polyetherkette erschwert sein.

Bei allen bisher geschilderten Betrachtungen wurden die Sauerstoffatome der Silicatschicht nicht mit berücksichtigt. Wie bereits in Kapitel C.I.1.1. dargestellt, bilden innerhalb der einzelnen Schichten SiO_4 -Tetraeder einen zweidimensionalen Schichtverband, in dem immer sechs Tetraeder zu einem Ring zusammengeschlossen sind. Die Tetraederspitzen (d.h. Sauerstoffatome) ragen hierbei alle auf der gleichen Seite aus dieser Schicht heraus. Formal könnten sowohl die in einem Sechseck angeordneten Silicat-Sauerstoffatome als auch die Sauerstoffatome der kationischen Polyetherderivate an der Komplexbildung mit anorganischen Kationen beteiligt sein.

5. Zusammenfassung der Überlegungen zur Komplexbildung von kationischen Polyetherderivaten mit anorganischen Kationen im Schichtzwischenraum

Im folgenden seien zunächst nochmals die wichtigsten experimentellen Befunde zum Eintauch von kationischen Polyetherderivaten in Montmorilloniten zusammengefaßt.

a) Es wurde in keinem Fall ein quantitativer Eintauch erreicht. Selbst beim Eintauch eines Polyether-Pyridinium-Derivats mit einer drei Einheiten langen Ethylenoxidkette erfolgte lediglich ein ca. 71%iger Austausch der anorganischen Zwischenschichtkationen.

b) Die Zugabe eines starken Komplexbildners zur Eintauchlösung (CDTA = Titriplex IV) zur Herabsetzung der Aktivität der anorganischen Kationen in der Gleichgewichtslösung außerhalb der Schichtzwischenräume bewirkte keine Erhöhung der eingetauchten Mengen.

c) Getrocknete oder elektrolytgeflockte Proben waren nicht mehr redispersierbar. Eine Wasseraufnahme dieser Präparate war drastisch erschwert; es war praktisch keine Quellung feststellbar.

Diese experimentellen Befunde deuten darauf hin, daß im Schichtzwischenraum enorm stabile Komplexe vorliegen sollten, über deren Struktur allerdings bisher nur sehr begrenzte Aussagen möglich sind. Diese Komplexe wären bereits bei Schichtabständen von ca. $14,8 \text{ \AA}$ stabil. Dies kann als Hinweis gewertet werden, daß auch die Sauerstoffatome der Silicatschicht zusammen mit den Sauerstoffatomen der kationischen Polyetherderivate in die Komplexbildung mit einbezogen sind.

Eine Beteiligung beider Sauerstoffspezies wäre auch eine Erklärung für die außerordentliche Stabilität der Komplexe. Bei dieser Betrachtungsweise sollte ein Komplex aus einem starren Sauerstoffgerüst der Silicatschichten sowie einem relativ flexiblen Sauerstoffgerüst der Polyether-Kationen be-

stehen. Bei dieser Anordnung sollte eine weitgehende Anpassung an verschiedene Ionenradien möglich sein.

Eine Sonderstellung nehmen hierbei Kationen mit einem Ionenradius von ca. $1,33 \text{ \AA}$ (Kalium- und Bariumionen) ein. Diese Kationen zeigen sowohl eine starke Wechselwirkung mit Polyethylenglykoletherderivaten (z.B. zur quantitativen oder qualitativen Bestimmung der Derivate) als auch mit den Silicateschichten (Kalium- und Barium-Montmorillonite sind z.B. nicht mehr quellfähig mit Wasser). Dies ist möglicherweise eine Erklärung für die außerordentlich große Empfindlichkeit der "polymer"-belegten Montmorillonitsuspensionen gegenüber Bariumionen. Die Systeme flocken bereits nach der Zugabe sehr kleiner Mengen an Bariumchlorid aus. Das Verhalten von mit Polyether-Pyridium-Ionen stabilisierten Dispersionen bei Bariumzugabe kann beispielsweise zur Abtrennung Schichtsilicat/Gleichgewichtslösung ausgenützt werden.

6. Untersuchungen zur Dispersionsstabilität

6.1. Bestimmung der kritischen Koagulationskonzentration

6.1.1. Durchführung der Messungen

Die kritische Koagulationskonzentration einer Suspension gibt an, bei welcher Mindestelektrolytkonzentration es zur Koagulation kommt und ist daher in erster Näherung ein Maß für die Stabilität einer Suspension. Eine hohe Koagulationskonzentration bedeutet, daß eine große Menge an Neutralsalz zugegeben werden muß, um eine Flockung zu erzwingen. Die Koagulation kann beobachtet werden, wenn sich bestimmte physikalische Eigenschaften wie beispielsweise Sedimentationsgeschwindigkeit, optische Dichte oder Viskosität einer Suspension bei Beginn einer Teilchenaggregation im Vergleich zum stabilen Ausgangszustand ändern. In der vorliegenden Arbeit wurde die einfachste Methode angewendet: die direkte Beobachtung der Flockung im Reagenzglas.

Zu Beginn jeder Versuchsreihe mußten die benötigten Montmorillonitsuspensionen hergestellt werden. Da die Repeptisation von einmal koagulierten (z.B. abfiltrierten oder abzentrifugierten) adduktbelegten Montmorillonitproben sehr erschwert war, wurde hierzu jeweils 0,5 l einer Suspension von aufgereinigtem homionisch belegtem Natrium-Montmorillonit (2g Silicat/l) mit 0,5 l einer Polymer-Maßlösung versetzt, so daß sich als Endkonzentration an Schichtsilicat jeweils die Konzentration 1g/l ergab. Abhängig von der zugegebenen Polymermenge und dem maximal möglichen Austauschgrad enthalten die auf diese Weise hergestellten Montmorillonitsuspensionen dementsprechend überschüssiges, nicht eingetaushtes Polymer.

Für die Bestimmung der Flockungskonzentration wurden für jede Meßreihe zwischen 10 und 15 Proben angesetzt. Die Einwaage an Montmorillonitsuspension (Konzentration 1g/l) betrug je nach Meßreihe entweder 5 oder 10 ml; zugegeben wurde jeweils das gleiche Volumen einer Elektrolytlösung, deren Konzentration variierte. Abgelesen wurde nach einer Standzeit der Proben von 24 +/- 0,5 Stunden.

Von besonderer Bedeutung ist bei diesen Versuchen die Reihenfolge, in der die beiden Komponenten zusammengegeben werden. Hier kann man drei Fälle unterscheiden:

1. Die Montmorillonitsuspension wird zur Elektrolytlösung zugegeben. Bei dieser Verfahrensweise wird erst nach der vollständigen Zugabe der Montmorillonitsuspension die Endelektrolytkonzentration erreicht. Während des Eingießens liegen höhere Konzentrationen vor, so daß eine partielle Flockung erfolgen kann, die nicht mehr reversibel ist. Setzt man zur Bewertung dann die eingestellte Endkonzentration an, so würde man eine zu niedrige Koagulationskonzentration erhalten.

2. Die Elektrolytlösung wird schnell zur Dispersion zugegeben. Bei dieser Verfahrensweise ist die Elektrolytkonzentration zunächst kleiner als die Endkonzentration, die Flockung kann in diesem Fall nicht verfrüht eintreten, d.h. die Meßergebnisse sollten nicht durch irreversible Prozesse verfälscht werden. Diese Methode stellt einen akzeptablen Kompromiß dar und wurde auch in den hier beschriebenen Untersuchungen angewandt.

3. Die Elektrolytlösung und die Montmorillonitsuspension werden gleichzeitig unter optimaler Mischung zusammengegeben. Damit ist gewährleistet, daß von Anfang an die gewünschte Elektrolytkonzentration erreicht und intermediär weder über- noch unterschritten wird. Allerdings ist die Realisierung dieser Methode nur mit speziell konstruierten relativ aufwendigen Apparaturen möglich, da die Zugabe beider Komponenten mit gleicher Geschwindigkeit erfolgen muß.

In den folgenden Tabellen sind jeweils die Konzentrationen an Elektrolyt angegeben, zwischen denen die Koagulation erfolgte, d.h. der niedrigere Wert entspricht einer Probe mit einer stabilen Suspension, der höhere Wert einer geflockten Probe.

6.1.2. Flockungskonzentrationen von reinem Natrium-Montmorillonit

Zunächst mußte als Referenz die Flockungskonzentration der reinen Natrium-Montmorillonitdispersion für verschiedenen Elektrolyte bestimmt werden. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 36 zusammengefaßt.

Elektrolyt	Flockungskonzentration
	mmol/l
LiCl	16-17
NaCl	6-7
NaNO ₃	4-6
NaClO ₄	5-7
KCl	4-5
MgCl ₂	0,4-0,5
CaCl ₂	0,4-0,6
BaCl ₂	0,3-0,5
Ba(ClO ₄) ₂	0,3-0,5

Tab. 36: Koagulationskonzentrationen einer Natrium-Montmorillonit-Suspension (aufgereinigt, Montmorillonit Wyoming, Konzentration 0,5 g/l)

Die dispergierten Montmorillonitteilchen weisen wie erwähnt eine negative Überschußladung auf. Diese Partikel sind von Kationen als Gegenionen in einer diffusen Ionendoppelschicht umgeben. Für die Stabilität der Dispersion gegenüber Elektrolyten sollte daher allein die Art und Konzentration der Kationen eine Rolle spielen.

Nach der vereinfachten DLVO-Theorie sollte für die Koagulationswirkung nur die Wertigkeit der Kationen entscheidend sein. Aus den Ergebnissen in Tabelle 36 ist ersichtlich, daß die kritischen Koagulationskonzentration für einwertige Kationen (Na^+ , K^+) um ca. den Faktor 10 größer sind als für zweiwertige Kationen. Dies ist zumindest größenordnungsmäßig auch theoretisch zu erwarten. Allerdings sollten nach der vereinfachten DLVO-Theorie keine Unterschiede in den Konzentrationen für Lithium-, Natrium- und Kaliumionen auftreten. Im Experiment ist aber ein deutlicher Gang der kritischen Koagulationskonzentrationen für die Chloridsalze in der Reihenfolge



zu erkennen. Eine Abweichung ist verständlich und auch zu erwarten, weil in der Theorie die Gegenionen als punktförmige Ladungen gedacht sind. In Wirklichkeit haben sie eine recht unterschiedliche Ausdehnung und damit auch ein sehr unterschiedliches Solvatationsverhalten in der wässrigen Lösung. Lithiumionen weisen in dieser Reihe die höchste Solvatationsenthalpie auf. Dadurch können die hydratisierten Ionen nur erschwert in die Sternschicht zurückgedrängt werden; es sind dementsprechend höhere Konzentrationen nötig, um die Überwindung der Doppelschichtabstoßung zwischen zwei Teilchen zu ermöglichen. Die Unterschiede zwischen Natrium- und Kaliumionen sind hier weniger deutlich.

Im Falle der zweiwertigen Magnesium-, Calcium- und Bariumionen ist die Solvatationsenthalpie wesentlich größer als im Falle einwertiger Kationen. Gleichzeitig ist allerdings aufgrund der doppelt so großen Ladung eine Zurückdrängung der diffusen Ionendoppelschicht in weit größerem Ausmaß möglich. Innerhalb der Reihe Mg^{2+} - Ca^{2+} - Ba^{2+} sind keine signifikanten Unterschiede in den Koagulationskonzentrationen erkennbar.

Möglicherweise tritt auch ein Einfluß der Anionen bei der Flockung mit einwertigen Elektrolytsalzen auf. In Tabelle 36 sind die Werte für Natriumchlorid, -nitrat und -perchlorat mit aufgeführt. Die Unterschiede in den Koagulationskonzentrationen liegen am Rande der experimentellen Fehlergrenzen. Die Wirksamkeit von Chloridionen scheint im Vergleich mit den beiden anderen Anionen geringfügig kleiner zu sein. Dieser Effekt kann durch das Anionenaustauschvermögen der verwendeten Schichtsilicate gedeutet werden. Hierbei sollten Chloridionen am stärksten gebunden werden.

6.1.3. Polyglykoetherderivate mit endständigen Pyridiniumgruppen

In der folgenden Tabelle 37 sind die Koagulationskonzentrationen von mit $\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{PyMes}$, $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{PyMes}$ und $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{PyMes}$ versetzten Montmorillonitdispersionen für verschiedene Chloridsalze aufgetragen. Die hierbei verwendeten Konzentrationen entsprechen im Falle von $\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{PyMes}$ und $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{PyMes}$ einem gegenüber den Plateauwerten der Eintauschisothermen ca. 15%igen Überschuß, d.h. die Konzentration an nicht ausgetauschtem Polymer ist wegen der sehr steil verlaufenden Eintauschisothermen relativ gering. Das Polyethylenglykoetherderivat mit einer mittleren EO-Zahl von 12 enthält wie bereits beschrieben einen Anteil an quartärem Reaktionsprodukt von ca. 58%. Bezogen auf die Pyridiniumsalzkonzentration wurde in diesem Fall ca. 2/3 der maximal eintauschbaren Menge eingesetzt.

Elektrolyt	$\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{PyMes}$	$\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{PyMes}$	$\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{PyMes}$	Na-Mont
	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
Li	2,5-5	5-10	5-10	16-17
Na^+	1,5-2	4-6	3-4	6-7
K^+	1,5-2	4-5	3-4	4-5
Mg^{2+}	0,1-0,15	0,2-0,25	0,2-0,25	0,4-0,5
Ca^{2+}	0,2-0,3	0,2-0,35	0,25-0,3	0,4-0,6
Ba^{2+}	0,1-0,15	0,2-0,35	0,25-0,3	0,25-0,5

Tab 37: Koagulationskonzentrationen von adduktbelegten Natrium-Montmorillonit-Suspensionen (Konzentration 0,5 g Silicat/l); Polymere $\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{PyMes}$ (0,680 mmol/g Ton), $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{PyMes}$ (0,365 mmol/g Ton) und $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{PyMes}$ (0,572 mmol/g Ton); zum Vergleich sind die Werte für eine Natrium-Montmorillonit-Dispersion ohne Polymerzusatz mit angegeben (gleiche Konzentration); die Elektrolyte wurden als Chloride eingesetzt.

Die gemessenen Koagulationskonzentrationen der Suspensionen, denen ein kationisches Polyglykoetherderivat zugesetzt wurde, liegen in sämtlichen Fällen unterhalb der Koagulationskonzentrationen einer reinen Natriummontmorillonit-suspension, d.h. der "Polymer"-zusatz bewirkt eine (geringfügige) Destabilisierung oder Sensibilisierung der Suspension. Analog zu den gemessenen Werten für die reine Natriummontmorillonitdispersion werden auch für die Dispersionen mit kationischem Polyetherzusatz für Lithiumchlorid die höchsten Koagulationskonzentrationen ermittelt. Die Werte für zweiwertige Chloridsalze liegen wiederum um etwa den Faktor 10 unter den ermittelten Konzentrationen für Natrium- und Kaliumchlorid.

In den oben beschriebenen Suspensionen mit einem Zusatz von $\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{PyMes}$ und $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{PyMes}$ sollte das Schichtsilicat maximal mit "Polymer"-Kationen belegt sein (d.h. die Plateauwerte der Eintauschisothermen sind erreicht). Der Plateauwert entspricht aber keiner 100%igen Belegung, sondern je nach Polymer zwischen 50 und 65%, d.h. es sind noch zwischen 35 und 50% der negativen Schichtladungen nicht durch Pyridiniumkationen abgesättigt. Man könnte nun eine Überlagerung von einer Stabilisierung der Suspensionen über entropische Wechselwirkungen bzw. über die ausgeprägte Hydrophilie der Polyetherketten in den adsorbierten Polymerkationen einerseits und einer Stabilisierung über diffuse Ionendoppelschichten aufgrund der Restladung der Schichtsilicate diskutieren. Hierzu erscheint es sinnvoll, zunächst die Flockungskonzentrationen von Suspensionen mit einem niedrigeren bzw. höheren Polymerzusatz gegenüber den oben beschriebenen Präparaten zu bestimmen. Mit dem Polyether-Pyridiniumsalz $\text{Me}(\text{EO})_{12}\text{PyMes}$ (0,365 mmol/g Ton) ist ein Wert für einen teilweise belegten Montmorillonit bereits in Tabelle 37 enthalten. Die mit diesem Polyetherderivat "stabilisierte" Dispersion weist Koagulationskonzentrationen auf, die teilweise sogar geringfügig über denen einer Dispersion mit einem $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{PyMes}$ -Zusatz (0,572 mmol/g Ton) liegen.

In Tabelle 38 sind die erhaltenen Koagulationskonzentrationen für Natrium- und Bariumchlorid für zwei Dispersionen teilbelegter Montmorillonite aufgeführt.

	Me(EO) _{7,6} PyMes (112%)	Me(EO) _{7,6} PyMes (74%)	Me(EO) _{16,6} PyMes (119%)	Me(EO) _{16,6} PyMes (52%)
Elektrolyt	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
Na ⁺	1,5-2	5-6	3-4	4-6
Ba ²⁺	0,1-0,15	< 0,1	0,25-0,3	< 0,1

Tab 38: Koagulationskonzentrationen von adduktbelegten Natrium-Montmorillonit-Suspensionen (Konzentration 0,5 g Silicat/l), Polymere Me(EO)_{7,6}PyMes (0,680 und 0,451 mmol/g Ton), und Me(EO)_{16,6}PyMes (0,572 und 0,249 mmol/g Ton); die Prozentwerte in Klammern geben den Adduktzusatz bezogen auf die Plateauwerte der Eintauchisothermen an. Die Elektrolyte wurden als Chloride eingesetzt.

Aus Tabelle 38 ist ersichtlich, daß ein im Vergleich zum maximal möglichen Eintauschgrad geringerer Zusatz an Polyether-Pyridiniumsalz eine geringfügig höhere Stabilität gegenüber Natriumchlorid bewirkt als ein Zusatz im Bereich des Plateauwerts der Isotherme. Die Dispersionen sind allerdings weniger stabil als reine Natriummontmorillonitdispersionen.

Bei der Zugabe von Bariumchlorid zu den Polyether-"stabilisierten" Dispersionen zeigt sich ein gegenteiliger Effekt. In diesem Fall bewirkt eine geringere Konzentration an Polyethylenoxiderivat in der Dispersion eine geringere Stabilität gegen Elektrolytzusatz. Dies deutet auf eine spezifische Wechselwirkung der Bariumionen mit dem dispersen System hin; ein genauerer Deutungsversuch dieses Befundes erfolgt bei der Diskussion der Ergebnisse mit Iutensol-stabilisierten Systemen.

Bei im Vergleich zum maximal möglichen Eintausch kleinen Konzentrationen an Pyridiniumsalz nähern sich die kritischen Koagulationskonzentrationen denen des reinen Natriummontmorillonits an. Eine Erhöhung der Konzentration an Polyether-Pyridiniumsalz bewirkt eine geringere Stabilität gegenüber Neutralelektrolytzugabe; bei Zugabe sehr hoher Konzentrationen flocken die Systeme

schließlich aus (z. B. Suspensionen mit einer Konzentration von mehr als ca. 3 mmol $\text{Me}(\text{EO})_{16,6}\text{PyMes}$ bzw. 1,2 mmol $\text{Me}(\text{EO})_{7,6}\text{PyMes}$ pro g Natriummontmorillonit).

Offensichtlich läßt sich mit Polymermonokationen des hier beschriebenen Typs keine Stabilisierung von Montmorillonitsuspensionen erreichen. Es ist anzunehmen, daß die Anzahl der EO-Einheiten pro Polyetherkation noch zu gering ist, um einen größeren sterischen Beitrag zur Gesamtstabilisierung des Systems zu liefern.

6.1.4. Polymerkationen vom Lutensoltyp

Bei den Lutensolen handelt es sich wie schon in Kapitel C.2.2. beschrieben um Ethylendiaminderivate mit vier Polypropylenoxid/Polyethylenoxid-Blockpolymerketten. In Tabelle 39 sind nochmals die wichtigsten Kenndaten der für diese Untersuchungen verwendeten Lutensolderivate zusammengefaßt.

Tensid	mittleres Molekular- gewicht	PO y	EO x	Quaternisierungs- reagens
ED 610	6500	26	2,5	Methyliodid
ED 620	7500	26	8	Methyliodid
ED 370	10000	13	39,5	Methyltosylat

Tab. 39: Wichtigste Kenndaten der verwendeten Lutensolderivate $R_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NR}_2$, $R=(\text{PO})_y(\text{EO})_x\text{H}$ und Quaternisierungsreagentien

Das quaternisierte Lutensolderivat ED 370 erscheint wegen des relativ hohen EO-Anteils und der damit verbundenen ausgeprägten Hydrophilie zur Stabilisierung von wässrigen Montmorillonitdispersionen besonders gut geeignet. Aus

diesem Grund wurde für einen Großteil der durchgeführten Untersuchungen dieses Tensid ausgewählt.

Die Eintauchisothermen von quartärem Lutensol ED 370 wurde bereits in Kapitel C.II.1.2. für verschiedene Montmorillonite beschrieben. Der Plateauwert der Isotherme liegt im Falle von Natriummontmorillonit (Schwaiba D5/2) bei ca. 5,6 mmol Tensid/100g Ton (bei Annahme eines Dikations dementsprechend ca. 11,2 mval/100g Ton). Für die oben beschriebenen Untersuchungen wurde der in Kapitel C.I.1.2. charakterisierte Wyoming-Montmorillonit verwendet; die Austauschkapazität dieses Schichtsilicats liegt ca. 20% höher als beim Schwaiba-Montmorillonit.

Für die quantitative Bestimmung der Polymerkonzentration in der Gleichgewichtslösung mußten die Montmorillonitpartikel abgetrennt werden. Wie bereits erwähnt, waren die erhaltenen Dispersionen sehr stabil, eine Abtrennung der festen Bestandteile durch übliche Unterdruck-Filtrationstechniken erforderte sehr lange Filtrationszeiten. Hierbei konnten Lösungsmittelverluste durch Verdunstung und dementsprechende analytische Ungenauigkeiten nur schwer vermieden werden. In [25] wurden aus diesem Grund die Dispersionen schnell durch Zugabe von Bariumchlorid geflockt, abfiltriert und der Polymergehalt der Lösungen durch Fällung mit Kalignost bestimmt. Hierbei erscheinen trotz der kurzen Zeiträume Verfälschungen der Ergebnisse durch elektrolytinduzierte Änderungen in der Adsorbatstruktur oder auch Rücktausch von Polymerkationen gegen Bariumionen nicht ausgeschlossen.

Für die neueren, in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen standen wie beschrieben Druckfiltrationsapparaturen zur Verfügung. Zur Überprüfung der Eintauchgrade wurden Proben der Dispersionen mit 0,243 und 0,771 mmol quartärem Lutensol ED 370 pro g Na-Montmorillonit sowohl druckfiltriert als auch durch Bariumchloridzugabe geflockt und die Polymerkonzentrationen wie beschrieben bestimmt. Die ermittelten Konzentrationen an Polyetherderivat waren bei den elektrolytgeflockten Proben um ca. 10% (Dispersion mit 0,243 mmol quartärem Lutensol ED 370 pro g Ton) bzw. 5% (0,771 mmol/g Ton) höher als bei den druckfiltrierten Proben. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß gegenüber den beschriebenen Isothermen tatsächlich die größenordnungsmäßig doppelte Menge eingetauscht bzw. adsorbiert wird. Allerdings wurde auch in diesem Fall die Kationenaustauschkapazität der ver-

wendeten Montmorillonite bei weitem nicht erreicht. Die Zugabe eines Bariumsalzes bewirkt offensichtlich, daß ein Teil der Polymerkationen aus der Adsorbatschicht verdrängt wird.

Einen Hinweis auf die relativ geringen Eintauschgrade ergaben auch die beschriebenen Röntgendaten. Sowohl die Bariumchlorid-geflockten als auch die druckfiltrierten Proben wiesen im getrockneten Zustand Schichtabstände auf, die durch flachliegende Polymerschichten gedeutet werden können (ca. 18,5 Å). Unterschiede ergaben sich im Redispersierungsverhalten der Proben; während die elektrolytgeflockten Proben nicht mehr redispersiert werden konnten, so war bei den druckfiltrierten Proben eine erneute Aufteilung in kleinere Partikel möglich. Die ausgeprägte Trübung der erhaltenen "Dispersionen" deutete allerdings auf relativ große Partikel hin, die auch nach kurzer Zeit sedimentierten.

Auf den ersten Blick erscheint es verwunderlich, daß mit den beschriebenen Lutensol-ED 370-Kationen keine höheren Eintauschgrade erreicht werden konnten. Wie bereits in Kapitel II.1. erwähnt, könnten die geringen Eintauschgrade durch einen alleinigen Eintausch auf den äußeren Oberflächen von Montmorillonitaggregaten gedeutet werden. Formal sollten unter der Annahme eines quantitativen Austauschs auf diesen Flächen Aggregate mit durchschnittlich 8 übereinanderliegenden Schichten vorliegen. Für das Auftreten von größeren Aggregaten spricht die experimentelle Beobachtung, daß ein relativ kleiner Teil der dispergierten Montmorillonitteilchen im Laufe einiger Wochen sedimentierte. Wurde die überstehende weniger konzentrierte Dispersion abgetrennt, so blieb diese selbst über mehrere Monate lagerstabil und zeigte nur noch vergleichsweise minimale weitere Teilchensedimentation.

Gegen die Annahme eines alleinigen Kationenaustauschs an den äußeren Oberflächen spricht allerdings die experimentelle Vorgehensweise bei der Bestimmung der Isothermen. Wie erwähnt wurde von einer Natriummontmorillonitsuspension ausgegangen; hier sollten überwiegend isolierte Plättchen vorliegen. In den Röntgendiffraktogrammen der maximal mit Lutensolkationen belegten Montmorillonitpräparate waren auch keine Reflexe des Ausgangsmontmorillonits mehr erkennbar, d.h. die experimentellen Daten sprechen eindeutig für eine Beteiligung der Schichtzwischenräume an der Austauschreaktion.

Ein anderes Bild ergab sich beim Eintausch von Lutensol-ED 620-Kationen. Messungen mit diesem kationischen Polymer (als Ammoniumtosylat) wurden in jüngster Zeit von Th. Wieser mit verschiedenen homoionischen Montmorilloniten durchgeführt [65]. Die Abtrennung der Gleichgewichtslösung erfolgte mittels Druckfiltration; der Polymergehalt in der Gleichgewichtslösung wurde mit einer bereits beschriebenen gravimetrischen Methode (Fällung mit Bariumchlorid/Natriumtetraphenylborat) ermittelt.

In Abbildung 50 ist zunächst die Eintauchisotherme von quartärem Lutensol ED 620 in Natriummontmorillonit dargestellt.

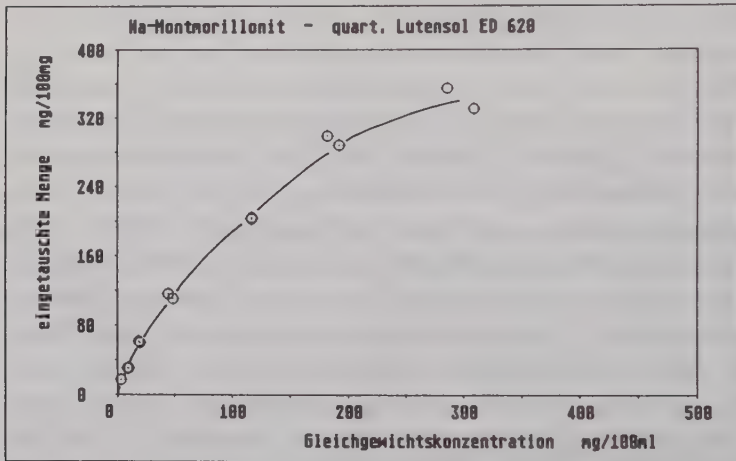


Abb. 50: Eintauchisotherme von quartärem Lutensol ED 620 in Natrium-Montmorillonit [65]

Die Eintauchisotherme von quartärem Lutensol ED 620 verlief zunächst bei niedrigen Gleichgewichtskonzentrationen relativ steil; bei höheren Konzentrationen stieg die eingetauschte Menge flacher an. Der Plateauwert der Isotherme war im beschriebenen Konzentrationsbereich noch nicht erreicht. Er läßt sich aus dem Kurvenverlauf mit mindestens ca. 400 mg Polymer/100 mg Ton ab-

schätzen; dieser Wert entspricht einer eingetauschten Menge von ca. 55 mmol / 100 g Ton. Unter der Annahme eines Dikations wäre mit diesem Wert die Kationenaustauschkapazität des verwendeten Montmorillonits (Schwaiba D5/2) deutlich überschritten. Praktisch identische Isothermen wurden mit Magnesium-, Calcium- und Lithiummontmorillonit erhalten.

In der folgenden Abbildung 51 ist die entsprechende Isotherme für den Eintausch in Barium-Montmorillonit aufgeführt.

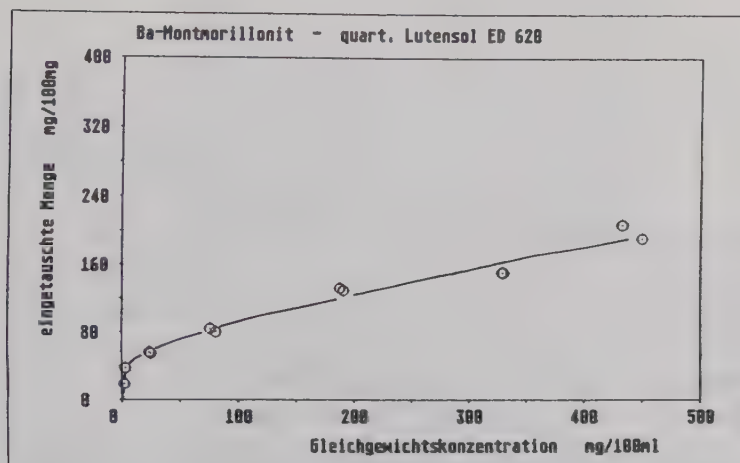


Abb. 51: Eintauchisotherme von quartärem Lutensol ED 620 in Barium-Montmorillonit [65]

Die Isotherme zeigte insgesamt einen ähnlichen Kurvenverlauf wie die Isotherme beim Eintausch in Natrium-Montmorillonit. Auch in diesem Fall war zunächst ein relativ steiler Anstieg bei kleinen Gleichgewichtskonzentrationen erkennbar. Bei höheren Gleichgewichtskonzentrationen stieg die adsorbierte Menge wiederum an; der Anstieg verlief allerdings deutlich flacher als im Falle der Natriumtons. Der Plateauwert der Isotherme läßt sich wiederum nur abschätzen; es wurde verglichen mit Natriummontmorillonit ca. die halbe Polymermenge eingetauscht.

Für den Kurvenverlauf sind zwei verschiedene Deutungsmöglichkeiten denkbar. Möglicherweise werden zunächst die Ladungen der Silicatschicht durch Polymerdikationen abgesättigt, die räumlich einen geeigneten Abstand aufweisen. In Abbildung 52 ist ein Montmorillonitplättchen dargestellt. Ladungszentren mit einem geeigneten Abstand zur Absättigung mit Polymerdikationen vom Lutensoltyp sind mit einer gestrichelten Linie verbunden.

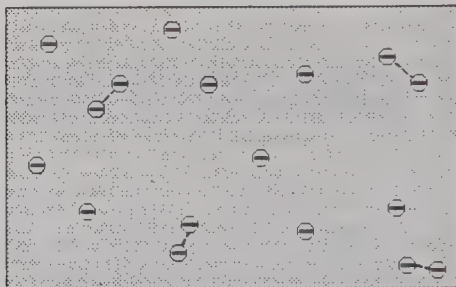


Abb. 52: Oberfläche eines Montmorillonitteilchens von oben gesehen; Ladungen mit einem geeigneten räumlichen Abstand zur Absättigung mit einem Lutensoldikation sind durch gestrichelte Linien verbunden.

In Abbildung 53 ist dieser Belegungszustand schematisch von der Seite gesehen dargestellt.

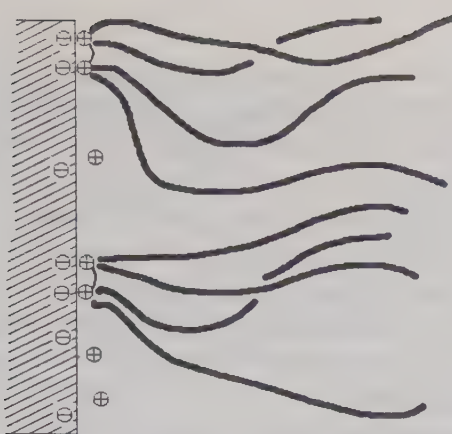


Abb. 53: Absättigung von Ladungen mit geeignetem räumlichen Abstand auf einem Montmorillonitpartikel, die übrigen Ladungen sind durch anorganische Kationen kompensiert.

Die weiteren Ladungen könnten soweit als möglich mit Polymermonokationen belegt werden, wobei pro Lutensolmolekül ein Anion mit eingelagert wird. In Abbildung 54 ist dies schematisch dargestellt.

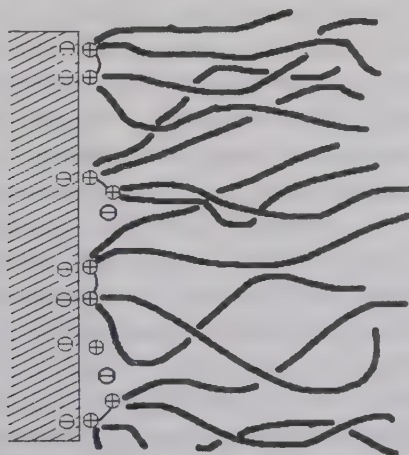


Abb. 54: Kompensation von Ladungen der Silicatschicht durch Polymerkationen vom Lutensoltyp

Die Packungsdichte der polymerkationbelegten Montmorillonitoberflächen ist im Bereich des ersten steilen Anstiegs der Isothermen nicht sehr groß. Nimmt man als "Plateauwert" eine eingetauschte Menge von ca. 40 mg quartärem Lutensol ED 620 (entsprechend ca. 5,5 μmol) pro 100 mg Natrium- bzw. Bariummontmorillonit an, so sollte formal in diesem Fall jedem Polymerdikation eine Fläche von ca. 1080 $\text{\AA}^2$ (entsprechend einem Quadrat mit einer Seitenlänge von ca. 33 $\text{\AA}$) zur Verfügung stehen, d.h. auf dieser Fläche wären vier Polyalkylenoxidketten mit einer Länge von ca. 94 $\text{\AA}$ (unter der Annahme einer 7_2 -Helix) fixiert. Der weitere Zugang zur Silicatoberfläche sollte dadurch bereits drastisch erschwert sein.

Ein weiterer Austausch von anorganischen Kationen gegen Lutensolkationen müßte wie erwähnt als Polymermonokation erfolgen, wobei ein Tosylatanion mit eingelagert würde. Ein derartiger Eintauch würde die Packungsdichte allerdings drastisch erhöhen, da pro negativer Ladung der Silicatschicht vier Polyetherketten in die Adsorbatsstruktur eingebaut würden. Bei einer maximalen Belegung der Tonpräparate sollten dann pro Äquivalentfläche (ca. 70 $\text{\AA}^2$) annähernd vier Polyetherketten vorliegen. Dies sollte zu einer drastischen Einschränkung der Konformationsfreiheitsgrade der einzelnen Ketten führen.

Gegen eine derartige Struktur spricht auch das Verhalten der Dispersionen gegen Bariumchlorid. Während druckfiltrierte Proben von belegten Natriummontmorillonitpräparaten (im Bereich der höchsten Gleichgewichtskonzentration der in Abbildung 50 beschriebenen Isotherme) im getrockneten Zustand Schichtabstände um ca. 80 $\text{\AA}$ aufweisen [65], zeigen die feuchten und trockenen Bariumchlorid-geflockten Präparate Schichtabstände von ca. 18,5 $\text{\AA}$ (analog zu quartärem Lutensol ED 370); dieser Abstand wird auch bei druckfiltrierten Proben von polymerbelegtem Bariummontmorillonit erhalten. Durch die Bariumchloridzugabe wird offensichtlich wiederum ein großer Teil der Polymerkationen aus der Adsorbatschicht entfernt. Da die Flockung mit Bariumchlorid in sehr kurzer Zeit erfolgt, erscheinen Rücktauschreaktionen in diesem Ausmaß relativ unwahrscheinlich.

Eine weitere mögliche Erklärung für den beschriebenen Kurvenverlauf ist die Annahme von bilayer-ähnlichen Strukturen durch die Wechselwirkung der Polymerkationen in der Adsorbatschicht (siehe Abbildung 53) mit überschüssigen Polymerkationen in der umgebenden Lösung. Eine schematische Darstellung dieser Struktur ist in Abbildung 55 gegeben.

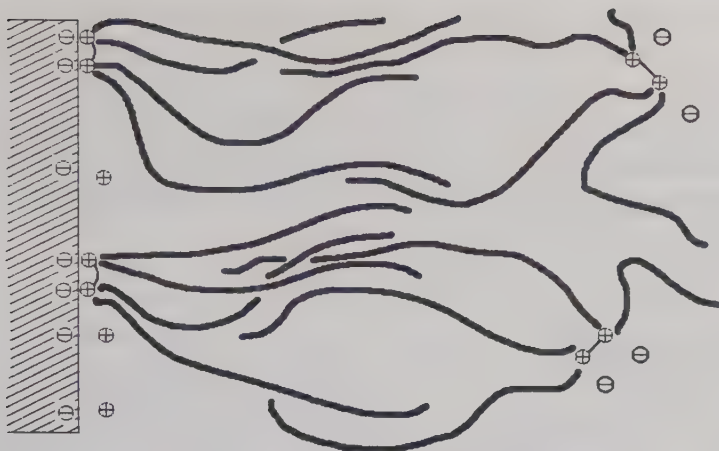


Abb. 55: Ausbildung einer Adsorbatstruktur mit eingetauschten Lutensolkationen und Lutensolkationen in einer bilayerähnlichen Schicht.

Die Isothermenform würde sich in diesem Modell aus der Überlagerung einer Eintauschisotherme vom high-affinity-Typ mit einer Adsorptionsisotherme ergeben, wobei für diese Adsorptionsisotherme die Wechselwirkung zwischen Polyethermolekülen ausschlaggebend ist. Eine Wechselwirkung ist hierbei durch Wasserstoffbrückenbindungen oder auch durch eine Verknüpfung von Polyetherketten durch Komplexbildung mit anorganischen Kationen unter Ausbildung von Doppelhelixstrukturen denkbar, wie sie z.B. von J.M. Parker, P.V. Wright und C.C. Lee [55] beschrieben wurden.

Durch die Zugabe von Bariumsalzen könnte eine derartige Struktur in kurzer Zeit zerstört werden. Die ausgeprägte Komplexbildung von Polyalkylenoxidderivaten mit Bariumionen müßte zu einer starken Wechselwirkung mit der negativ geladenen Silicatschicht und dementsprechend zur beobachteten Aufspaltung von Polymermolekülen führen.

Im folgenden Kapitel sollen die kritischen Koagulationskonzentrationen für verschiedene Polymere und Elektrolysalze anhand der beschriebenen Modelle näher betrachtet werden.

6.1.4.2. Stabilisierung mit weiteren quartären Lutensolderivaten

In der folgenden Tabelle 40 sind die Koagulationskonzentrationen von mit quartärem Lutensol ED 370 stabilisierten Montmorillonitsuspensionen bei Zugabe von Natriumchlorid und Bariumchlorid für verschiedene Polymerkonzentrationen aufgeführt.

Suspension Na-Montmorillonit ♦ x mmol Polymer/g x =	Koagulationskonzentration	
	Natriumchlorid mmol/l	Bariumchlorid mmol/l
ohne Polymerzugabe	6-7	0,25-0,5
♦ 0,062 mmol ED 370 (q)	5-10	0,15-0,2
♦ 0,243 mmol ED 370 (q)	40-60	0,3-0,4
♦ 0,771 mmol ED 370 (q)	500-700	2-3
♦ 1,543 mmol ED 370 (q)	700-1000	3-6

Tab. 40: Flockungskonzentrationen von Natrium-Montmorillonit-Dispersionen mit Zusatz von quartären Lutensol ED 370, Endkonzentration an Silicat: 0,5 g/l

Aus Tabelle 40 ist ersichtlich, daß die Stabilität der Dispersionen gegenüber Natrium- bzw. Bariumchlorid mit ansteigender Polymerkonzentration zunimmt. Eine Polymerzugabe von ca. 0,062 mmol quartärem ED 370 entspricht in etwa dem Plateauwert der Eintauchisothermen, d.h. bei diesem Präparat sollte aufgrund der sehr steil verlaufenden Isothermen der Ton maximal belegt vorliegen und nur geringe Polymerkationkonzentrationen in der Gleichgewichtslösung vorliegen. Die bei dieser Polymerkonzentration erhaltene Dispersion zeigt gegenüber Natriumchlorid und Bariumchlorid ein ähnliches Verhalten wie reiner Natriummontmorillonit.

Eine Stabilisierung der Dispersionen kann wie erwähnt durch Zugabe eines Polymerüberschusses erreicht werden. Für die mit zunehmendem Polymerüberschuß steigende Stabilität der Montmorillonitdispersionen sind verschiedene Deutungsmöglichkeiten vorstellbar. Eine mögliche Erklärung wäre die Komplexierung von Kationen oder auch Ionenpaaren des zugegebenen Elektrolytsalzes, d.h. eine "Immobilisierung" der Ionen durch die nicht ausgetauschten Polymerkationen in der Lösung. Diese Möglichkeit kann aufgrund der Konzentrationsverhältnisse in der Dispersion ausgeschlossen werden; beispielsweise weist eine Dispersion mit einem Zusatz von ca. 0,771 mmol quartärem Lutensol ED 370 pro g Silicat eine kritische Koagulationskonzentration von ca. 500 bis 700 mmol Natriumchlorid/l auf, denen nur ca. 80 mmol Ethersauerstoffatome pro l Dispersion gegenüberstehen.

Vorstellbar wäre auch, daß durch einen großen Polymerüberschuß nochmals eine Erhöhung der Austauschrate erzwingbar ist. Dies könnte bei der Dispersion mit einem Zusatz von 1,543 mmol pro g Natriummontmorillonit der Fall sein; in diesem Konzentrationsbereich ist die Bestimmung der eingetauschten Menge an Polymerkationen nicht mehr mit genügender Genauigkeit möglich. Die eingetauschte Polymerkonzentration würde sich in diesem Fall aus der Differenz zweier sehr großer Zahlen ergeben und ist dementsprechend mit einem grossen Meßfehler behaftet. Im Falle der Dispersionen mit einem Polymerkationenzusatz bis maximal dem 12-fachen des Plateauwerts kann eine starke Erhöhung des Eintauschgrades ausgeschlossen werden. Speziell im Falle der Dispersion mit 0,243 mmol quartärem Lutensol ED 370 pro g Montmorillonit ist dies mit großer Sicherheit nicht der Fall, in diesem Konzentrationsbereich wurden die beschriebenen Eintauschisothermen bestimmt. Gegen eine derartige Annahme sprechen auch wie erwähnt die bereits beschriebenen Röntgendaten.

Eine dritte Deutungsmöglichkeit wäre die Ausbildung besonderer Adsorbatstrukturen mit den überschüssigen Polymerkationen. Es wäre wie erwähnt vorstellbar, daß durch eine Verknüpfung der eingetauschten Polymerkationen und überschüssigen Polymerkationen eine Art Bilayerstruktur ausgebildet wird. Ein Einbau weiterer Polyetherketten in die Adsorbatstruktur würde bei nicht allzu großer Überlappung nur zu relativ geringen Einschränkungen der Konformationsfreiheitsgrade der Polyetherketten führen.

Auffallend ist die sehr ausgeprägte Empfindlichkeit der Dispersionen gegenüber

Bariumchlorid, beispielsweise reagiert eine Dispersion mit einem Zusatz von 1,543 mmol quartärem Lutensol ED 370 pro g Ton um den Faktor 250 sensibler auf Zugabe von Bariumchlorid als auf die Zugabe von Natriumchlorid. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund liegt wiederum in der Komplexbildung der Bariumionen durch die Ethersauerstoffe der Polyglykoetherderivate. Eine häufig verwendete Analysenmethode zur qualitativen oder quantitativen Bestimmung von derartigen Polymeren beruht wie bereits mehrfach erwähnt darauf, daß ein derartiger Komplex mit großen Anionen bzw. Polyanionen ausgefällt werden kann (beispielsweise mit zahlreichen Heteropolysäureanionen oder mit Tetraphenylboratanionen).

In diesem Fall wäre es vorstellbar, daß das Schichtsilicat als Polyanion wirkt, eine derartige Wechselwirkung könnte zur sofortigen Koagulation führen. Damit stimmt auch die Beobachtung überein, daß der Zusatz von Bariumionen in Mengen, die größer als die Koagulationskonzentration sind, in sehr kurzer Zeit (weniger als 20 Sekunden) zur Flockung führt; auch sind derartig geflockte Tonpräparate nicht mehr redispersierbar und weisen bereits im feuchten Zustand im Röntgendiffraktogramm ausgeprägte Reflexe auf, die wie erwähnt durch flach zwischen den Silicatschichten liegende Polymer-Doppelschichten erklärt werden können [25].

In Einklang mit diesen Überlegungen stehen auch die Wechselwirkungen von Bariumionen (sowie eingeschränkt von Kaliumionen) mit den Silicatschichten. Ein experimenteller Beweis für die außergewöhnlich starke Wechselwirkung im Falle von Bariumionen kann durch Untersuchungen mit höhergeladenen homionisch mit Kaliumionen belegten Glimmern erhalten werden [66]. Obwohl in diesen Präparaten die Kaliumionen nicht mehr solvatationsfähig sind und nicht gegen einfache anorganische Kationen wie z.B. Lithium-, Natrium- oder auch Magnesiumionen ausgetauscht werden können, ist ein Austausch gegen Bariumionen sehr wohl möglich. Die Bariumionen im Schichtzwischenraum können wegen ihrer höheren Hydratationsenthalpie dann sogar noch solvatisiert werden.

Wie bereits beschrieben, treten im Falle von Dispersionen mit hohen Konzentrationen an quartärem Lutensol ED 370 sehr hohe Selektivitäten für Natrium- und Bariumionen auf (im Extremfall bis zum Faktor 1000 : 1). Es erschien daher sinnvoll, die Koagulationskonzentrationen für weitere Metallsalze näher zu untersuchen.

In Tabelle 41 sind die kritischen Koagulationskonzentrationen einiger Chloride für Dispersionen mit 0,771 und 1,543 mmol quatärem Lutensol ED 370 pro g Natriummontmorillonit aufgeführt. In Tabelle 42 sind die Radien der verwendeten Ionen zusammengestellt.

	0,771 mmol/g	1,543 mmol/g
Salz	[mmol/l]	[mmol/l]
NaCl	500-700	700-1000
KCl	100-160	120-160
CaCl ₂	220 -420	400-700
BaCl ₂	2-3	3-6

Tab. 41: Kritische Koagulationskonzentrationen von Dispersionen mit 0,771 und 1,543 mmol quart. Lutensol ED 370/g Natriummontmorillonit für verschiedene Chloride, Endkonzentration an Silicat 0,5 g/l

Ion	Radius [Å]
Li ⁺	0,68
Na ⁺	0,97
K ⁺	1,33
Mg ²⁺	0,66
Ca ²⁺	0,99
Ba ²⁺	1,34
F ⁻	1,33
Cl ⁻	1,81

Tab. 42: Ionenradien einiger in dieser Arbeit verwendeter Ionen [67]

Bei den Werten in Tabelle 41 sollen zunächst die Koagulationskonzentrationen bei Zugabe von Natrium- und Calciumchlorid näher betrachtet werden. Wie erwähnt, sollten nach der vereinfachten DLVO-Theorie die Koagulationskonzentrationen für einwertige Ionen um ca. den Faktor 10 über denen für zweiwertige Ionen liegen. In diesem Fall wird allerdings ein Faktor von ca. 1,6 erhalten. Dies könnte als Hinweis gewertet werden, daß in den beschriebenen Systemen sowohl elektrostatische als auch sterische Stabilisierungsmechanismen eine Rolle spielen.

Die Radien von Kalium- und Bariumionen sind mit einem Wert von $1,33 \text{ \AA}$ identisch. Die Komplexbildungseigenschaften von Polyethylenglykoletheraddukten sollten demzufolge gegenüber beiden Kationen ähnliche Tendenzen zeigen. Wie aus Tabelle 37 ersichtlich ist, reagieren die Dispersionen auf Zugabe von Kaliumchlorid um den Faktor 4 bis 5 empfindlicher auf als auf die Zugabe von Natriumchlorid. Bei rein elektrostatisch stabilisierten Systemen sollten wie erwähnt Natrium- und Kaliumionen nach der vereinfachten DLVO-Theorie identische Koagulationskonzentrationen aufweisen, während zweiwertige Kationen wie Calcium- oder Bariumionen bei um den Faktor 10 geringeren Konzentrationen zur Koagulation führen müßten. Der gegenüber Kaliumionen wesentlich drastischere Einfluß der Bariumionen ist möglicherweise durch ein günstigeres Ionenradius/Ladungs-Verhältnis bedingt, welches zu einer deutlich stärkeren Wechselwirkung mit den negativ geladenen Silicatschichten und damit zu einer Koagulation bei kleineren Elektrolytkonzentrationen führen kann.

Insgesamt sinken die Koagulationskonzentrationen für Chloridsalze bei den verwendeten Elektrolyten in der Reihenfolge



deutlich ab. In der gleichen Reihenfolge steigt wie erwähnt die Fähigkeit der Komplexbildung zwischen Polyetherkette und anorganischen Kation an. Dies zeigt, daß der sterische Anteil an der Stabilisierung des Gesamtsystems durch eine Komplexbildung der Polyetherketten drastisch beeinflussbar ist. Vorstellbar wäre es, daß durch die Ausbildung helicaler Strukturen die Länge der Polyetherketten durch eine Komplexbildung und dadurch eine Ausbildung kronenetherähnlicher Konformationen die Polyetherketten komprimiert werden. Dies könnte

zu einer Herabsetzung der konformativen Freiheitsgrade des Systems führen. Im bereits beschriebenen Bilayer-Modell könnte eine Komplexbildung zur Zerstörung der Bilayer-Struktur führen. Dies würde bedeuten, daß durch die Komplexbildung der sterische Stabilisierungsanteil deutlich absinkt und die Elektrolytempfindlichkeit drastisch erhöht wird.

In diesem Zusammenhang erscheint es interessant, auch den Einfluß verschiedener Anionen auf die Dispersionsstabilität zu untersuchen. In Tabelle 43 sind die Koagulationskonzentrationen verschiedener Natrium-, Kalium- und Bariumsalze für zwei mit quatärem Lutensol ED 370 stabilisierte Dispersionen angegeben.

Salz	quat. Lutensol ED 370	
	0,243 mmol/g	0,771 mmol/g
	mmol/l	mmol/l
NaF	120-160	220-240
NaCl	40-60	500-700
NaNO ₃	30-40	ca. 500
NaClO ₄	20-40	160-260
KF	80-100	140-200
KCl	10-18	100-160
BaCl ₂	0,3-0,4	2-3
Ba(ClO ₄)	0,25-0,35	1,5-4

Tab. 43: Kritische Koagulationskonzentrationen von Dispersionen mit einem Polymergehalt von 0,243 und 0,771 mmol quat. Lutensol ED 370/g Silicat für verschiedene Salze, Endkonzentration an Schichtsilicat 0,5 g/l

Im Folgenden soll zunächst die Dispersion mit einem Zusatz von 0,243 mmol quartärem Lutensol ED 370 näher betrachtet werden. Bei Zugabe von Natriumfluorid, -chlorid, -nitrat und -perchlorat nimmt in dieser Reihenfolge die kritische Koagulationskonzentration ab, der größte Sprung in der Flockungskonzentration tritt hierbei zwischen Fluorid und Chlorid auf. Diese Reihenfolge entspricht den sogenannten "Hofmeister-Serien" für elektrostatisch stabilisierte Kolloidsysteme. Die Anionengröße nimmt in der gleichen Reihenfolge zu. Das Fluoridion weist mit einem Ionenradius von 1,33 Å wiederum den gleichen Wert auf wie das Kalium- und Bariumion. Wenn man nur sterische Gründe in Betracht zieht, so sollten Polyetherderivate gegenüber Fluoridionen ähnliche Komplexbildungseigenschaften aufweisen wie für Kaliumionen. Vorstellbar wäre im Falle von Kaliumfluorid dementsprechend auch die Komplexierung von Ionenpaaren. Bei den Anionen Nitrat und Perchlorat sollte eine derartige Komplexierung sehr erschwert sein.

Bei der Dispersion mit einem Zusatz von 0,243 mmol quart. Lutensol ED 370 treten also zwei gegenläufige Effekte für Anionen und Kationen auf:

- Die Koagulationskonzentrationen steigen im Falle der Anionen mit steigender Fähigkeit zur Komplexbildung an und
- die Koagulationskonzentrationen sinken im Falle der Kationen mit steigender Fähigkeit zur Komplexbildung ab.

Im Falle einer Komplexierung von Ionenpaaren sollte die Affinität der Polyether-Komplexsalze zur Silicatoberfläche gegenüber rein kationischen Komplexen deutlich herabgesetzt sein, d.h. eine Aufspreitung des Polymers als "Polykation" sollte erschwert sein.

Bei einer mit einem größeren Überschuß an Polymer stabilisierten Dispersion (0,771 mmol quartäres Lutensol ED 370 pro g Ton) tritt grundsätzlich ein ähnlicher Trend in der Reihenfolge Chlorid — Nitrat — Perchlorat auf. Allerdings reagiert diese Dispersion um den Faktor 2 empfindlicher auf die Zugabe von Natriumfluorid gegenüber Natriumchlorid, Kaliumfluorid und Kaliumchlorid bewirken in annähernd den gleichen Konzentrationen eine Koagulation.

Eine mögliche Erklärung für die zunehmende Stabilität der Dispersionen mit zunehmendem Polymergehalt trotz mehrfachem Überschreiten der maximal möglichen Eintauschmenge ist wie erwähnt die Ausbildung von bilayer-ähnlichen Polymerschichten auf der Teilchenoberfläche. Eine derartige Polymerdoppelschicht müßte durch Wechselwirkungen zwischen den Polyetherketten der Lutanolmoleküle stabilisiert werden. Eine Erniedrigung der Flexibilität der Polyetherketten sollte negative Auswirkungen auf die Stabilität einer derartigen Struktur haben. Dieser Effekt sollte sich besonders bei höheren Packungsdichten auswirken.

Zur Überprüfung der Hypothese einer Bilayer-Struktur wurden auch Messungen unter Zusatz von reinem Polyethylenglykolether mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 2000 (entsprechend 44 Ethylenoxideinheiten) zu einer mit 0,243 mol quart. ED 370/g Ton stabilisierten Dispersion durchgeführt. Die Kettenlänge dieses Polyethylenglykols entspricht in etwa der Länge des Ethylenoxidanteils der Ketten von Lutensol ED 370. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Tabelle 44 aufgeführt.

Elektrolyt	Dispersion 0,243 mmol quart. ED 370/g Ton	
	ohne PEG 2000	+ 10,0 g PEG 2000/g Ton
Natriumchlorid	40-60 mmol/l	34-36 mmol/l
Bariumchlorid	< 0,5 mmol/l	0,2-0,3 mmol/l

Tab. 44: Koagulationskonzentrationen einer Suspension mit einem Zusatz von 0,243 mmol quart. ED 370 mit und ohne Zugabe von 10 g PEG 2000 pro g Ton

Die Koagulationskonzentrationen der obengenannten Suspension nehmen also bei Zugabe von reinem Polyethylenglykol sowohl für Natriumchlorid als auch für Bariumchlorid ab. Dies könnte als Hinweis gewertet werden, daß die Stabilisierung durch einen Polymerüberschuß durch eine Art "Umladung" der dispergierten Teilchen durch den Aufbau bilayerartiger Strukturen bewirkt

wird; exaktere Aussagen hierzu lassen sich allerdings erst nach größeren Versuchsreihen mit unterschiedlichen linearen und verzweigten Polyetherderivaten, evtl. auch unter Berücksichtigung von PO-EO-Blockpolymeren, treffen.

Eine weitere Deutungsmöglichkeit wäre die Konkurrenzadsorption von Polyethylenglykol bzw. einem Polyethylenglykol-Komplex an der Silicatoberfläche und dementsprechend eine Absenkung der eingetauschten Menge an Lutensol-Kation. Da ein Polyethylenglykol-Komplex mit einiger Sicherheit auf die Oberfläche aufspreitet, können diese Oberflächenbereiche nicht mehr in die Kationenaustauschreaktion mit einbezogen werden, d.h. der entropische Stabilisierungsanteil müßte absinken.

6.1.4.1. Stabilisierung mit quartärem Lutensol ED 370

In der folgenden Tabelle 45 sind nochmals die kritischen Koagulationskonzentrationen von mit quartärem Lutensol ED 370 sowie die Werte von mit quartärem Lutensol ED 610 und 620 für Natrium- und Bariumchlorid aufgeführt.

Suspension Na-Montmorillonit	Koagulationskonzentration	
	Natriumchlorid	Bariumchlorid
+ x mmol Polymer/g x =	mmol/l	mmol/l
ohne Polymerzugabe	6-7	0,25-0,5
+ 0,062 mmol ED 370 (q)	5-10	0,15-0,2
+ 0,243 mmol ED 370 (q)	40-60	0,3-0,4
+ 0,771 mmol ED 370 (q)	500-700	2-3
+ 1,543 mmol ED 370 (q)	700-1000	3-6
+ 0,105 mmol ED 610 (q)	<50	0,25-1
+ 0,737 mmol ED 610 (q)	80-120	0,25-0,3
+ 0,105 mmol ED 620 (q)	40-60	0,5-1
+ 0,648 mmol ED 620 (q)	>2500	0,75-1

Tab. 45: Flockungskonzentrationen von Natrium-Montmorillonit-Dispersionen mit Zusatz von quartären Polymerkationen vom Lutensoltyp, Endkonzentration an Silicat: 0,5 g/l

Bei Dispersionen mit einem Polymerzusatz von ca. 0,7 mmol/g Montmorillonit steigt die Stabilität der Dispersion in der Reihenfolge

ED 610 << ED 370 < ED 620

deutlich an. Eine Dispersion mit einem Zusatz von 0,648 mmol quartärem Lutensol ED 620 läßt sich durch Zugabe einer gleichen Menge einer 5molaren Kochsalzlösung nicht mehr flocken.

Die ausgeprägt höhere Stabilität von mit quartärem Lutensol ED 620 stabilisierten Montmorillonitdispersionen im Vergleich zu den Dispersionen mit quartärem Lutensol ED 370-Zusatz läßt sich durch die wesentlich höheren Polymerkonzentrationen in der Adsorbatstruktur erklären. Während im Falle von quartärem Lutensol ED 370 nur maximal ca. 11 mmol/100g Ton an der Adsorbatstruktur beteiligt sind, sind es im Falle von Lutensol-ED 620-Kationen mindestens 55 mmol/100g Ton. Dieser Unterschied ist durch den Molekülbau der beiden Polymere bedingt. Der hohe Anteil an Polypropylenoxid im Molekül begünstigt offenbar die Abspreitung des Polymers von der Silicatoberfläche, während der hohe Polyethylenoxidanteil des Lutensols ED 370 relativ starke Wechselwirkung zur (hydrophilen) Silicatschicht zeigt. In Abb. 56 ist schematisch das Verhältnis der Polypropylenoxid- und Polyethylenoxidblöcke in einer Kette für die beiden Lutensole ED 620 und 370 dargestellt.

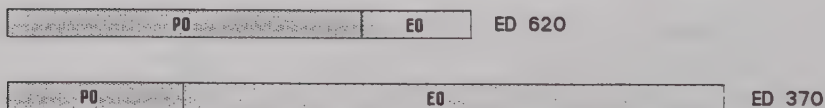


Abb. 56: Schematische Darstellung der Polypropylenoxid- und Polyethylenoxidblöcke in einer Polymerkette von Lutensol ED 620 und 370

Die im Falle von quartärem Lutensol ED 370 relativ geringen Eintauschgrade und Schichtabstände der belegten getrockneten Montmorillonitproben können

möglicherweise auch durch einen teilweisen loop-Anteil in der Adsorbatstruktur gedeutet werden. In diesem Falle würde der dem kationischen Haftzentrum benachbarte Polypropylenoxidanteil der Polymerkette eine Abspreitung des Polymers von der Silicatoberfläche bewirken, während der lange deutlich hydrophilere Polyethylenoxidblock sich wiederum der Oberfläche annähern und beispielsweise durch einen Polyether-Natrium-Komplex "fixiert" werden könnte. Unter dieser Annahme sollten bei einer bilayerähnlichen Adsorbatstruktur, bei der tails mit Polymerketten der überschüssigen Lutensolmoleküle in Wechselwirkung treten müßten, im Vergleich zu quartärem Lutensol ED 620 deutlich weniger Polymermoleküle an der Adsorbatschicht beteiligt sein.

Ein gewisser loop-Anteil an der Adsorbatstruktur würde bedeuten, daß von Anfang an eine deutliche Wechselwirkung der Polyethylenglykoetherketten mit der Silicatoberfläche vorliegt. Dies könnte bewirken, daß beim Trocknen der belegten Präparate eine Einfach- oder Doppelschichtstruktur gebildet wird, wie sie bei sämtlichen in dieser Arbeit untersuchten reinen Polyethylenglykol-ether-Pyridiniumsalze und im Falle von quartärem Lutensol ED 370 auftritt.

6.2. Flockung lutensolstabilisierter Dispersionen durch Temperaturerhöhung

Wie bereits in Abschnitt C.I.2. beschrieben, können Lösungen von geeigneten Polyalkylenoxidderivaten durch Überschreiten der sogenannten "Trübungstemperatur" destabilisiert und in zwei Phasen getrennt werden. Es ist naheliegend, analoge Versuche auch mit polymerstabilisierten Montmorillonitdispersionen durchzuführen. Für diese Untersuchungen wurden quartäres Lutensol ED 610 und ED 620 ausgewählt.

Es wurden die folgenden Dispersionen verwendet:

- (1) 0,106 mmol ED 610 q. /g Ton
- (2) 0,747 mmol ED 610 q. /g Ton
- (3) 0,106 mmol ED 620 q. /g Ton
- (4) 0,656 mmol ED 620 q. /g Ton

Während die Dispersionen (1) und (3) sowie gleich konzentrierte Lösungen der entsprechenden kationischen Lutensolderivate weder bei 60 noch bei 90 Grad Celsius Veränderungen gegenüber dem Zustand bei Raumtemperatur aufwiesen, trat bei den Dispersionen (2) und (4) entsprechend konzentrierten Polymerlösungen bereits bei Temperaturerhöhung auf 60 Grad Celsius eine deutliche Trübung auf. Die Dispersionen (2) und (4) flockten bei 60 Grad Celsius aus, ließen sich aber nach dem Abkühlen durch Schütteln leicht wieder redispergieren.

Die Röntgendiffraktogramme der abfiltrierten feuchten und "luftgetrockneten" ausgeflockten Montmorillonitpräparate der Dispersionen (2) und (4) sind in Abbildung 57 zusammengestellt.

Das Diffraktogramm der feuchten Probe (2) zeigt einen Reflex bei einem 2θ -Winkel von ca. 1,1 Grad entsprechend einem Schichtabstand von ca. 79 Å. Die weiteren Reflexe lassen sich als zweite und dritte Ordnung dieses Reflexes deuten; die Werte sind in Tabelle 48 zusammengestellt. Die "luftgetrocknete" Probe (2) zeigt Interferenzen bei ähnlichen 2θ -Winkeln, allerdings ist die Intensität der Interferenz erster Ordnung deutlich erniedrigt. Dies deutet möglicherweise auf einen hohen Wassergehalt der feuchten Proben hin, der bei der "Trocknung" abgebaut wird. Die Proben trockneten allerdings nicht voll-

ständig, sondern blieben eine gallertartige klebrige Masse, die sich nur schwer für die Aufnahme der Diffraktogramme präparieren ließ. In diesen Präparaten ist offensichtlich noch ein sehr hoher Anteil an nicht eingetauschten Polymer enthalten. Dies war zu erwarten, weil beim Überschreiten der Trübungstemperatur üblicherweise eine Auftrennung in eine tensidreiche und eine wasserreiche Phase erfolgt. In der abgetrennten Lösung liessen sich nur mehr geringe Tensidmengen nachweisen.

Auch in den Diffraktogrammen der feuchten und "getrockneten" Probe (4) sind Interferenzen bei sehr niedrigen 2θ -Winkeln erkennbar. Die erhaltenen d -Werte sind in Tabelle 46 mit angegeben.

Die berechneten d -Werte der feuchten und "getrockneten" Probe (2) sind nahezu identisch (ca. 82 bis 88 Å). Die feuchte Probe (4) weist einen Schichtabstand von ca. 130 Å, die "getrocknete" Probe einen d -Wert von ca. 110 Å auf. Die Diagramme der quartären Ausgangslutensole weisen im 2θ -Bereich von 1 bis 5 Grad keine auswertbaren Reflexe auf.

Die Länge einer Polypropylenoxid-Polyethylenoxid-Kette beträgt unter der Annahme einer 7_2 -Helix-Struktur im Falle von quartärem Lutensol ED 610 ca. 77 Å, im Falle von quartärem Lutensol Ed 620 ca. 94 Å. Die experimentell ermittelten Schichtabstände liegen in derselben Größenordnung; dies deutet darauf hin, daß in den Montmorillonitpräparaten die Polymermoleküle senkrecht zu den Schichten aufgerichtet sind.

Von Th. Wieser wurden in jüngster Zeit für abfiltrierte und getrocknete mit quartärem Lutensol ED 620 belegte Montmorillonitpräparate wie bereits erwähnt Schichtabstände in der Größenordnung von ca. 80 Å gefunden. Die verglichen mit den "thermogeflockten" und "getrockneten" Präparaten (ca. 110 Å im Falle von Probe 4) deutlich geringeren Schichtabstände können wiederum als Hinweis auf einen großen Polymerüberschuß in den letzteren Präparaten gewertet werden.



Abb. 57: Röntgendiagramme von feuchten und luftgetrockneten Lutensol-belegten Montmorillonitproben nach Flockung durch Temperaturerhöhung auf 60 Grad Celsius (ED 610 q: 0,747 mmol/g, ED 620 q: 0,656 mmol/g Ton).

Probe	2 θ (Grad)	d-Wert (Å)	Ordnung	d-Wert 1. Ordnung (Å)
(2) feucht	1,12	79	1	79
	2,03	43,5	2	87
	3,00	29,5	3	88
(2) getr.	1,18	75	1	75
	2,15	41	2	82
	3,06	28,9	3	87
	4,05	21,8	4	87
	5,10	17,3	5	87
(4) feucht	1,38	63,7	2	127
	1,95	45,4	3	136
(4) getr.	1,70	51,9	2	103
	2,43	36,4	3	109
	3,21	27,6	4	110

Tab. 46: 2 θ -Winkel und d-Werte der feuchten und getrockneten Proben (2) und (4) nach der Flockung durch Temperaturerhöhung auf 60 Grad Celsius ((2): ED 610 q, 0,747 mmol/g Ton; (4): ED 620 q, 0,656 mmol/g Ton).

D. UNTERSUCHUNGEN ZUR ADSORPTION VON TENSIDEN AN MINERALEN ERDÖLFÜHRENDER SCHICHTEN

In den bisher beschriebenen Untersuchungen wurden polymere kationische Tenside zur Stabilisierung von Montmorillonitdispersionen eingesetzt. Hierbei konnte wie beschrieben aufgrund der Komplexbildung der kationischen Polyalkylenoxidderivate mit anorganischen Kationen geeigneter Größe kein quantitativer Austausch erreicht werden. Neben diesen Arbeiten wurden auch Untersuchungen mit kleineren nicht kationischen Polyetherderivaten durchgeführt, bei denen weniger ausgeprägte Wechselwirkungen mit geeigneten Festkörperoberflächen vorliegen sollten. Die Arbeiten wurden hierbei nicht auf die Tonminerale beschränkt und erfolgten im Rahmen eines BMFT-Projekts zu Fragestellungen der tertiären Erdölförderung. Für nähere Informationen zum Einsatz von Tensiden und Polymeren in der tertiären Erdölförderung und zu den gängigen Vorstellungen über die Mechanismen der Restölmobilisierung sei auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen [68-74].

Alkylenoxidaddukte werden in der Erdölexploration, -förderung und -verarbeitung auf sehr vielfältige Weise verwendet. Als Beispiele seien hier genannt [28]:

- Herstellung von Bohrlässigkeiten: niedrigviskose stabile Suspensionen von Tonmineralen, die beispielsweise durch Polyetheradduktzusätze stabilisiert sind, andere Möglichkeiten sind die Verwendung von flokkulierten Bohrschlammsystemen mit höherem Tongehalt oder auch Verwendung von Schäumen beim sogenannten Luftbohren (beispielsweise durch Zusatz von Polyethylenoxid-propylenoxid-blockpolymeren).

- Anregung der Förderung, d.h. Entfernung von Anreicherungen von Paraffin, asphaltischen Bestandteilen, Schlamm oder auch von Wasser durch Zusatz von Netzmitteln

- Brechung von Emulsionen z.B. bei Anwendung von sekundären Förderungsmaßnahmen (z.B. Heißdampfpluten)

-in der tertiären Erdölförderung

-beim Transport von Erdöl, z.B. Verminderung der Kristallisation paraffinischer Bestandteile durch Zusatz geeigneter Tenside (z.B. Oktylphenolether-addukte)

Zum Einsatz bei tertiären Förderungsmethoden erscheinen vor allem anionisch modifizierte Tenside auf Polyalkylenoxidbasis wegen ihrer hohen Salz- und Temperaturbeständigkeit gut geeignet [75-80].

In der vorliegenden Arbeit sollten Beiträge zur Adsorption von Tensiden auf Polyalkylenoxidbasis an Mineralen erdölführender Schichten in Bezug auf die tertiäre Erdölförderung erarbeitet werden. Das Adsorptionsverhalten der eingesetzten Verbindungen ist wie eingangs in der Problemstellung beschrieben von entscheidender Bedeutung für einen wirtschaftlichen Einsatz dieser Produkte. Die durchgeführten Arbeiten sollten Modellcharakter aufweisen. Aus diesem Grunde wurde nicht mit Lagerstättengesteinen gearbeitet (Untersuchungen hierzu sind z.B. in [81] und [82] beschrieben), sondern mit relativ reinen Mineralen, die auch in erdölführenden Schichten vorkommen.

I. Materialien und Methoden

1. Verwendete Minerale

1.1. Beschreibung der Minerale

In den sekundären Lagerstätten liegen als gesteinsbildende Komponenten im wesentlichen die typischen Minerale von Sandstein vor. Diese bestehen häufig aus Quarz, Feldspat, Glimmern und Carbonaten. Um die gesamte Breite der möglichen Minerale abzudecken, wurden in der vorliegenden Arbeit neben Quarz und Feldspat auch Calciumcarbonat, Dolomit sowie die Tonminerale Kaolinit und Montmorillonit eingesetzt.

Im Einzelnen wurden verwendet:

a) Kalkspatmehl der Firma Mandt, Wunsiedel. Rohstoff vom Werk Krohenhammer

Die Ergebnisse der Siebanalyse sind in Tab. 47 aufgeführt. Unter dem Mikroskop erscheint die Probe uneinheitlich; die Teilchen haben unregelmäßige Begrenzung mit zum Teil sehr scharfen Kanten. Die kleinsten Teilchen haben einen Durchmesser von ca. 1 μm . Aus den Ergebnissen der Siebanalyse (Tabelle 47) errechnet sich unter der Annahme kugelförmiger Teilchen eine spezifische Oberfläche $A \approx 2.4 \text{ m}^2/\text{g}$. Aus den Ergebnissen der chemischen Analyse (55.8 Gew.-% CaO) ergibt sich ein CaCO_3 -Gehalt von 99.6%. Als Verunreinigung wurden geringe Mengen an SiO_2 , Al_2O_3 und Spuren von Fe_2O_3 gefunden [83].

b) Dolomitmehl

Das Dolomitmehl stammt ebenfalls von der Fa. Mandt. Die Siebanalyse (Tabelle 47) deutet darauf hin, daß hier wesentlich gröbere Teilchen vorliegen. Ihre Auswertung führt zu einer spezifischen Oberfläche $A \approx 1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Auf Grund der chemischen Analyse beträgt das Molverhältnis $\text{MgO}:\text{CaO} = 0.986$, d.h. es handelt sich um relativ reinen Dolomit. Als Verunreinigungen wurden 0.08% SiO_2 , 0.02% Al_2O_3 , 0.03% Fe_2O_3 , 0.01% K_2O , 0.02% Na_2O gefunden [83].

Teilchendurchmesser	Kalkspat	Dolomit
0,100 - 0,090 mm	1,0%	3,5%
0,090 - 0,075 mm	1,0%	3,5%
0,075 - 0,060 mm	2,0%	10,5%
0,060 - 0,042 mm	8,0%	18,0%
* 0,042 mm	88,0%	64,5%

Tab. 47: Siebanalysen der Minerale Kalkspat und Dolomit [83]

Formal sollte es gleichgültig sein, ob man Calcit oder Dolomit untersucht. Im vorliegenden Fall spielen die grenzflächenchemischen Vorgänge aber eine entscheidende Rolle. Es ist daher zu berücksichtigen, daß sich in bestimmten Systemen die Ionen Ca^{2+} und Mg^{2+} völlig verschieden verhalten, obwohl sie gleich geladen sind.

Im Fall von Polyethylenglykolen etwa spielt wie bereits in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben die Komplexbildungskapazität der Polyethergruppen eine Rolle. Diese hängt, wie bereits erwähnt, pauschal damit zusammen, daß die Ethergruppierungen als Enden partieller Dipole wirken und daher beachtliche Ion-Dipol-Wechselwirkungen auftreten können. Die Möglichkeit, daß die Polyglykolether durch Konformationsänderungen helicale, den Kronenethern vergleichbare Strukturen annehmen können, scheint dabei von großer Bedeutung. Ionenaustauschreaktionen an der Oberfläche des Minerals könnten daher eine solche Komplexbildung massiv verändern.

Im Zusammenhang mit solchen Überlegungen war es daher von Anfang an sinnvoll, neben Kalkspat auch Dolomit zu untersuchen, obwohl zwischen

beiden eine enge Verwandtschaft in den Kristallstrukturen besteht und dementsprechend auch die Oberflächenstruktur ähnlich sein sollte.

Eine andere, ebenfalls miteinander verwandte Gruppe bilden die Feldspäte Anorthit und Kalifeldspat. Diese beiden Minerale haben ein dreidimensionales Si-Al-O-Gerüst. Sie unterscheiden sich durch die Ladungsdichte an der äußeren Oberfläche und durch die Art der austauschfähigen Kationen. Die Ladungsdichte ist bei Anorthit doppelt so groß wie Kalifeldspat. Bei den austauschfähigen Kationen handelt es sich einmal um Calcium-, beim Kalifeldspat überwiegend um Kaliumionen.

c) Anorthit

Der verwendete Anorthit (Kalkfeldspat) stammt aus dem Werk Brake der Firma Mandt. Nach den chemischen Analysen beträgt der Feldspatgehalt ca. 90%, wobei nicht ganz sicher ist, ob dabei 2% Kalifeldspat inbegriffen sind oder ob es sich um Mischkristalle mit einem formalen Kalifeldspatanteil handelt. Als wichtige Verunreinigungen sind knapp 8% Glimmer und 2% Quarz neben Spuren von Fe_2O_3 zu erwähnen [83].

d) Kalifeldspat

Der Kalifeldspat stammt aus dem Werk Krohenhammer der Fa. Mandt. Bei diesem Mineralmehl beträgt der Gesamtfeldspatgehalt 94.7%. Rechnerisch entspricht die Analyse 68% Kalifeldspat und 26.7% Kalkfeldspat. Nach der Röntgenaufnahme liegt ein Mischkristallsystem vor. Der Quarzgehalt beträgt 5.3% [83].

e) Quarz

Das Quarzmehl stammt ebenfalls aus dem Werk Krohenhammer der Firma Mandt. Der SiO_2 -Gehalt beträgt 99.7%, Verunreinigungen sind Al_2O_3 und Fe_2O_3 [83].

f) Kaolinit

Der verwendete Kaolinit mit der Bezeichnung KIS wurde von der Fa. Gebrüder Dorfner, Kaolin- und Kristallquarzsandwerke Hirschau/Opf. bezogen. Der Glimmeranteil beträgt ca. 8%, weiterhin ist er geringfügig mit anderen Verbindungen verunreinigt (0.48% Fe_2O_3 , 0.48% $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, 0.2% TiO_2 , 0.2% CaO , 0.13% MgO), der Feldspatgehalt liegt unter 0.2%.

g) Montmorillonit

Es wurde ein Ton der Grube Schwaiba mit der Bezeichnung D5/2 verwendet. Im Lieferzustand enthält der Montmorillonit im wesentlichen Ca^{2+} -Ionen als Zwischenschichtkationen, daneben in geringen Mengen Mg^{2+} - und Na^+ -Ionen. Die Kationenaustauschkapazität beträgt ca. 87 mval/100g Ton, die Äquivalentfläche ca. $70 \text{ \AA}^2/\text{e}$. Als Verunreinigungen sind noch ca. 4% Glimmer und ca. 5% Quarz enthalten.

1.2. Bestimmung der Mineraloberflächen

Für die Auswertung der Adsorptionsmessungen sind genauere Kenntnisse der Größe der Oberfläche der verwendeten Minerale notwendig. Mit Ausnahme von Montmorillonit sind die spezifischen Oberflächen der verwendeten Minerale relativ klein. Areametermessungen erwiesen sich in diesen Meßbereichen als zu ungenau, BET-Messungen konnten mit den vorhandenen Apparaturen ebenfalls in diesen Oberflächen-Größenordnungen nicht mit befriedigender Genauigkeit durchgeführt werden. Siebanalysen als alleinige Information zur spezifischen Oberfläche sind ebenfalls unzureichend.

Aus diesen Gründen wurde die spezifische Oberfläche der verwendeten Minerale durch Adsorption von Phenol aus Decan bestimmt (nach H.P. Boehm, W. Gromes [84]). Hierbei wurden jeweils 10g der Minerale mit 100 ml Phenollösung versetzt und mindestens drei Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen (öfter umschütteln). Nach der Sedimentation wurde ein Teil der überstehenden Lösung abpipettiert, die Bestimmung der Phenolkonzentration in der Gleichgewichtslösungen erfolgte UV-spektroskopisch mit Hilfe vorher gemessener Eichkurven. Die Oberflächenberechnung erfolgte mit der linearisierten BET-Gleichung:

$$\frac{c/c_o}{x/m \cdot (1-c/c_o)} = \frac{1}{(x/m)_m \cdot K} + \frac{K-1}{(x/m)_m \cdot K} \cdot \frac{c}{c_o}$$

Es bedeuten:

c: Gleichgewichtskonzentration

c_o : Sättigungskonzentration von Phenol in Decan (37,5 g/l)

x/m: Adsorbierte Menge in mg/g

$(x/m)_m$: In der Monoschicht adsorbierte Menge in mg/g

K: Konstante

Werden die Isothermen nach der linearisierten Form aufgetragen, so erhält man im unteren Konzentrationsbereich Geraden, aus deren Achsenabschnitt und Steigung die in einer Monoschicht adsorbierte Phenolmenge bestimmt werden kann.

In den folgenden Abbildungen 58 bis 62 sind die gemessenen Adsorptionsisothermen von Anorthit, Kalifeldspat, Quarz, Kalkspat und Dolomit zusammengestellt. Die schwarz eingezeichneten Punkte wurden für die Oberflächenberechnung herangezogen.

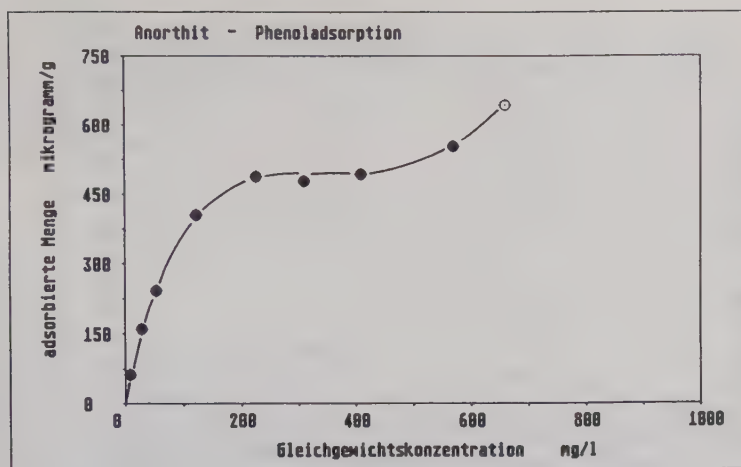


Abb. 58: Adsorptionsisotherme von Phenol auf Anorthit

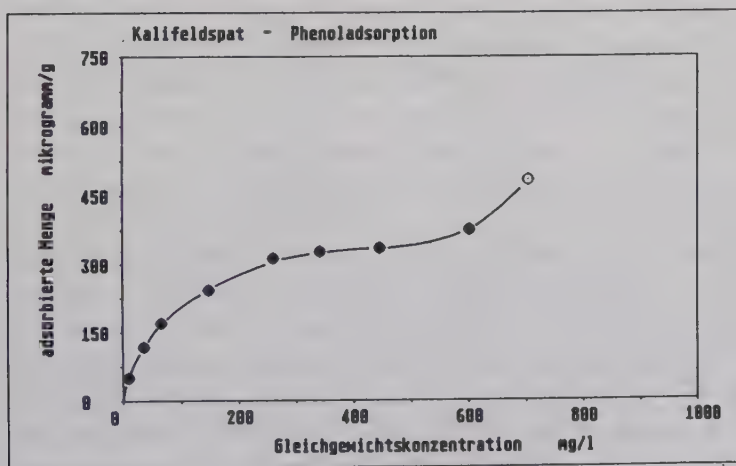


Abb. 59: Adsorptionsisotherme von Phenol auf Kalifeldspat

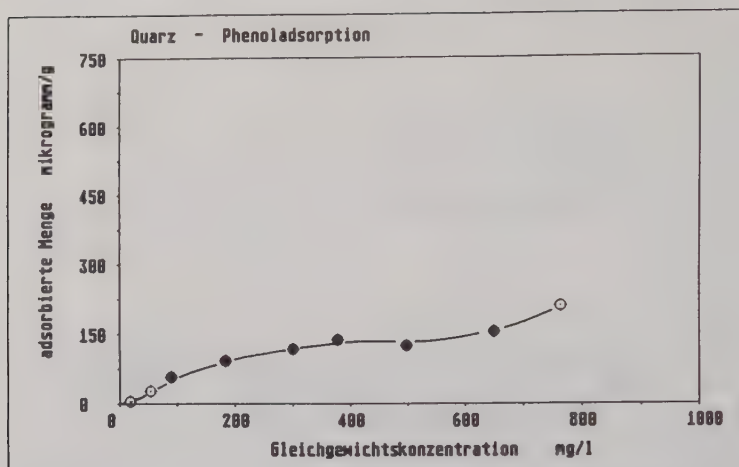


Abb. 60: Adsorptionsisotherme von Phenol auf Quarz

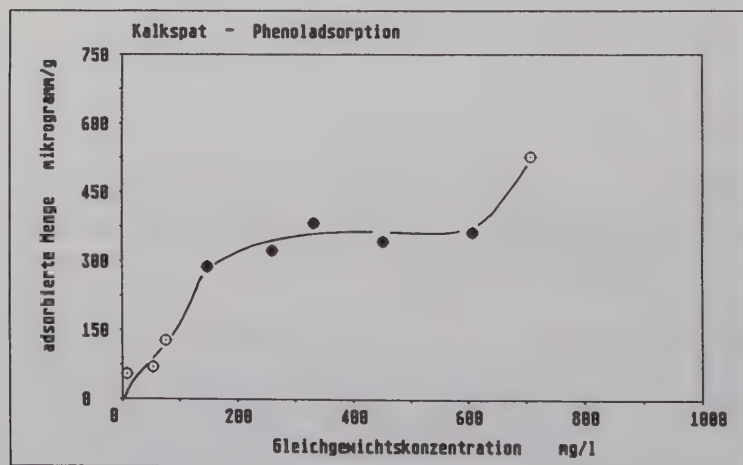


Abb. 61: Adsorptionsisotherme von Phenol auf Kalkspat

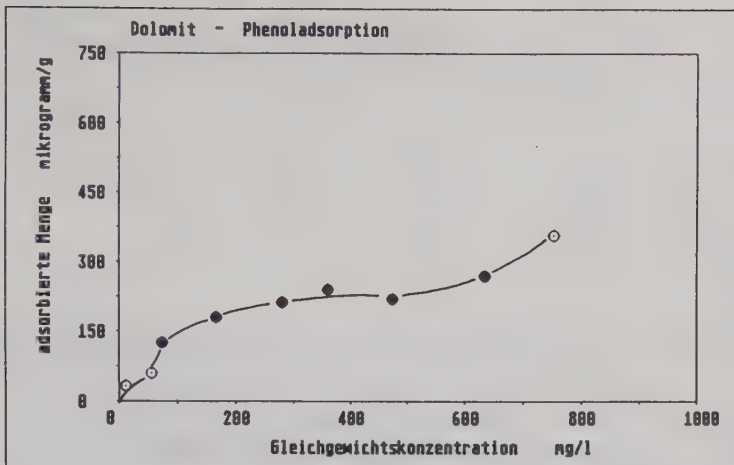


Abb. 62: Adsorptionsisotherme von Phenol auf Dolomit

Die Isothermen von Phenol auf Anorthit und Kalifeldspat (Abbildungen 58 und 59) zeigen den theoretisch zu erwartenden Verlauf für homogene Oberflächen. Zunächst entspricht die Isothermenform einem Langmuirtyp, bei höheren Konzentrationen steigt die adsorbierte Menge nochmals an. Eine plausible Deutung für diesen Effekt ist das Auftreten von Mehrschichtadsorption bei Überschreiten einer bestimmten Gleichgewichtskonzentration.

Die Isotherme für Quarzpulver (Abb. 60) weist im unteren Konzentrationsbereich geringe Abweichungen von dieser Isothermenform auf. Noch deutlicher tritt dies bei den Isothermen mit Kalkspat (Abb. 61) und Dolomit (Abb. 62) auf. In dem Isothermenverlauf sind zwei Wendepunkte erkennbar. Dies deutet auf Inhomogenitäten der Oberfläche hin, wobei Phenol an bestimmten Oberflächenbereichen bevorzugt adsorbiert wird. Für die Berechnung der spezifischen Oberflächen wurden bei diesen Mineralen die Meßpunkte bei kleinen Konzentrationen nicht mit herangezogen.

Wie bereits erwähnt, wurden zur Oberflächenbestimmung die Isothermen nach der linearen BET-Gleichung aufgetragen, die Ausgleichsgeraden be-

rechnet und aus Achsenabschnitt und Steigung die in einer Monoschicht adsorbierten Phenolmengen berechnet. In Abbildung 63 sind die erhaltenen Geraden für vier Minerale zusammengestellt. Die geringsten Abweichungen wurden hierbei für die beiden Feldspäte erhalten.

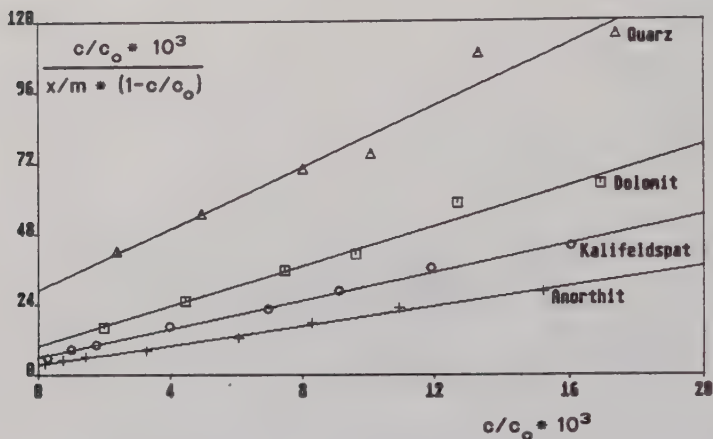


Abb. 63: Adsorptionsisothermen von Quarz, Dolomit, Kalifeldspat und Anorthit in der linearisierten Form nach Brunauer, Emmett, Teller

In der folgenden Tabelle 48 (S. 199) sind die Achsenabschnitte, Steigungen, Korrelationskoeffizienten und die in einer Monoschicht adsorbierten Phenolmengen für die verschiedenen Minerale zusammengestellt.

Nach [84] beträgt der Platzbedarf für 1 mg Phenol $2,57 \text{ m}^2$ (entsprechend ca. $40,2 \text{ \AA}^2/\text{Phenolmolekül}$). In Tabelle 49 sind die so berechneten Oberflächen für die fünf verwendeten Minerale und die bekannten Mineraloberflächen für Kaolinit [66] und Montmorillonit zusammengefaßt.

Mineral	Achsen- abschnitt	Steigung	Korrelations- koeffizient	Ads. Menge in einer Monoschicht $\mu\text{g/g}$
Anorthit	0,0033	1,66	0,9972	601
Kalifeldspat	0,0062	2,40	0,9980	416
Quarz	0,0288	5,23	0,9795	190
Kalkspat	0,0072	2,27	0,9693	439
Dolomit	0,0100	3,39	0,9876	294

Tab. 48: Bestimmung der adsorbierten Phenolmenge in einer Monoschicht

Mineral	Oberfläche m^2/g
Anorthit	1,55
Kalifeldspat	1,07
Quarz	0,49
Kalkspat	1,13
Dolomit	0,76
Kaolinit	4,18
Montmorillonit	760

Tab. 49: Die spezifischen Oberflächen der verwendeten Minerale.

2. Verwendete Tenside

Bei den verwendeten Tensiden handelt es sich um Alkylphenolpolyethylenglykolethersulfonate, die aufgrund ihrer guten Salzverträglichkeit und Temperaturstabilität für einen Einsatz in der tertiären Erdölförderung besonders geeignet erscheinen, durch Variation der Alkylkettenlänge bzw. der Länge der Polyethylenglykolketten lassen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Tenside in einem weiten Bereich verändern. Es besteht daher eine gewisse Chance, daß für einen bestimmten Verwendungszweck (bzw. für bestimmte Lagerstättenverhältnisse) ein optimiertes Tensid "maßgeschneidert" werden kann. Von der Firma Hoechst AG wurden Nonylphenolpolyglykolether (Handelsbezeichnung Arkopal N***) und Tributylphenolpolyglykolether (Handelsbezeichnung Sapogenat T***) sowie aus diesen nichtionischen Tensiden hergestellte anionische Forschungsprodukte (Ethersulfonate) zur Verfügung gestellt. Die Sterne in den Handelsbezeichnungen stehen für eine dreistellige Zahl, die dividiert durch 10 die mittlere Anzahl der Ethylenoxideinheiten pro Molekül angibt (z.B. Arkopal N130: mittlere Kettenlänge 13 EO-Einheiten). Es wurden Tenside vom Arkopal- bzw. Sapogenat-typ mit mittleren Kettenlängen zwischen 6 und 13 bzw. 8 und 18 EO-Einheiten erhalten.

Bei den vorliegenden Tensiden sind die Proben mit kleinen EO-Zahlen relativ wenig wasserlöslich, sie scheinen daher für eine praktische Anwendung weniger geeignet. Aus diesem Grund wurden die Arbeiten auf die Verbindungen mit einer mittleren EO-Zahl von 13 (Arkopalreihe) bzw. 15 (Sapogenatreihe) konzentriert.

Alle diese Tenside sind keine chemisch reinen Verbindungen, es liegen grundsätzlich Gemische mit zahlreichen Einzelkomponenten vor. Im Wesentlichen können die folgenden Bestandteile vorliegen:

a). Variation der EO-Zahl

Die vorliegenden Tenside weisen eine sehr breite EO-Verteilung auf (siehe Abbildung 65/S. 213), so daß bei der Adsorption Entmischungen möglich sind. Mit der Variation der EO-Zahl ändert sich auch der

HLB-Wert der Tenside, damit die Grenzflächenaktivität und folglich auch die Adsorbierbarkeit.

b). Isomerenverteilung der Alkylphenole

Die als Startkomponenten für die Ethoxylierung eingesetzten Alkylphenole weisen eine Isomerenverteilung bezüglich Anzahl und Art der Alkylketten auf. Pro Benzolkern können 1 - 2 Nonylgruppen (Arkopale) bzw. 1 - 3 Butylgruppen (Sapogenate) im Tensidmolekül vorliegen, außerdem können die Alkylgruppen noch einen unterschiedlichen Verzweigungsgrad aufweisen.

c) Gehalt an Polyethylenglykolen (mit entsprechender EO-Verteilung)

Bei den Sulfonaten der genannten Tenside kommen zu diesen Verteilungen noch der Sulfonierungsgrad sowohl bezüglich der Alkylphenolpolyethylenglykoether als auch der Polyethylenglykoether hinzu, d.h. diese Produkte enthalten immer Gemische aus anionischen und den ihnen zugrundeliegenden nichtionischen Tensiden.

3. Analytische Verfahren

Die analytischen Methoden sollten so ausgewählt werden, daß einerseits der gesamte Wirkstoffgehalt, d.h. Alkylphenolpolyglykoethersulfonat (= anionisches Tensid) plus Alkylphenolpolyglykoether (= nichtionisches Tensid) plus Alkylphenol (= Cotensid), erfaßt wird und andererseits mit einer zweiten Methode nur der Gehalt an anionischem Tensid. Für die erste Methode bot sich die UV-Absorption der Phenylringe an, für die zweite Methode eine Zweiphasentitration des Aniontensids, bei der direkt die Sulfonatgruppen erfaßt werden. Außerdem wurde eine HPLC-Methode erarbeitet, mit deren Hilfe nichtionisches und anionisches Tensid gleichzeitig bestimmt werden können, hierbei wurde mit einem UV-Detektor gearbeitet, d.h. auch beim anionischen Tensid erfolgt die Bestimmung über den aromatischen Molekül-

teil. Die HPLC-Chromatographie wurde außerdem zur Bestimmung der Molekulargewichtverteilung (d.h. der Kettenlängenverteilung) der verwendeten Tenside eingesetzt.

3.1. UV-ABSORPTION

Mit der UV-Spektroskopie wird der aromatische Teil der in dieser Arbeit verwendeten Tensidmoleküle erfaßt, d.h. es werden sowohl anionisches als auch nichtionisches Tensid erfaßt (sowie eventuell noch vorhandenes Alkylphenol). Allerdings sind bei dieser Methode die Bestimmungen der einzelnen Tenside z.B. bei verschiedenen Kettenlängen nur begrenzt miteinander vergleichbar, die erhaltenen Eichkurven ("Extinktion" gegen Tensidkonzentration) weichen teilweise stark voneinander ab. Dies war aufgrund der möglicherweise unterschiedlichen Isomerenverteilungen am aromatischen Molekülteil auch zu erwarten.

In Abb. 64 ist eine typische Eichkurve aufgetragen, in diesem Fall die Konzentration an Arkopal N130 in bidestilliertem Wasser gegen die gemessene "Extinktion". Die UV-Spektren wurden wiederum wie auf Seite 61 beschrieben graphisch mit einer schrägen Basislinie (in Abbildung 22 mit (2) bezeichnet) ausgewertet, so daß die gemessene "Extinction" nicht genau dem Intensitätsverhältnis von einfallender zu aus der Küvette austretender Strahlung entspricht. Nach diesem Verfahren wurden vor allem bei sehr kleinen Tensidkonzentrationen genauere Ergebnisse erzielt; in diesem Konzentrationsbereich treten u.U. Störungen durch minimale Mineralanteile in der Gleichgewichtslösung auf, die durch die Druckfiltration (Porenweite 0,2 nm) nicht vollständig abgetrennt werden konnten. Die Eichkurven für die verschiedenen Tenside und Salzkonzentrationen sind im Anhang zusammengefaßt.

Bei etwas höheren Konzentrationen weisen die erhaltenen Eichkurven in den meisten Fällen einen Knick auf. Unterhalb dieser Konzentration erhält man Geraden, die durch den Nullpunkt gehen, oberhalb dieser Konzentration scheint sich der Extinktionskoeffizient der Probenlösung zu ändern und man erhält Geraden mit einer etwas größeren Steigung und einem bestimmten Achsenabschnitt. In Tabelle 60 sind diese Konzentrationswerte den kritischen Micellbildungskonzentrationen ([85], cmc-Werte ermittelt durch Lichtstreuung) gegenübergestellt.

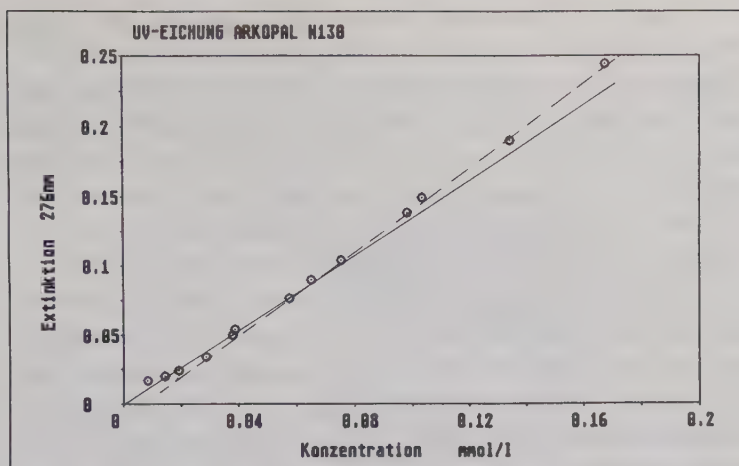


Abb. 64: Eichkurve von Arkopal N130 in bidestilliertem Wasser

Tensid	Lösungsmittel	cmc	"Abknickkonz."
Arkopal N130	bidest. Wasser	0,069	0,07
	Modellsalz 50 g/l		0,055
	Modellsalz 100 g/l	0,063	
	Modellsalz 150 g/l		0,015
Arkopal N130 Sulfonat	bidest. Wasser	0,280	0,28
	Modellsalz 50 g/l		0,07
	Modellsalz 100 g/l	0,084	
	Modellsalz 150 g/l		0,015
Sapogenat T150	bidest. Wasser	0,100	0,095

Tab. 50: Vergleich der cmc-Werte und der Konzentrationen am Knickpunkt der Eichgeraden (Konzentrationsangaben in mmol/l; Molgewichte berechnet aus den theoretischen mittleren EO-Zahlen)

Bei den in Tabelle 50 aufgelisteten Tensiden stimmt offenbar die cmc mit der "Abknickkonzentration" überein, d.h. durch eine Aggregation der Teilchen oberhalb der cmc ändert sich offenbar auch der Extinktionskoeffizient der Lösung. Dies hat zur Folge, daß ein Vergleich zweier Tenside mit verschiedenen Kettenlängen oder zwischen nichtionischem Tensid und Sulfonat bestenfalls bei Konzentrationen unterhalb der cmc möglich ist, und auch dies nur unter der Voraussetzung, daß beide Tenside bezüglich der Ausgangsalkylphenole die gleiche Isomerenverteilung aufweisen; außerdem muß für jedes Lösungsmittel eine eigene Eichkurve erstellt werden. Das verwendete Gerät ist ein Uvikon-810-Spektrometer; gemessen wurde jeweils das Spektrum von 320 bis 240 nm. Die "Extinktion" im Absorptionsmaximum (ca. 276 nm) wurde wie erwähnt graphisch aus diesem Spektrum bestimmt. Der Konzentrationsbereich der Tensidlösungen umfaßt den Bereich von ca. 5 bis ca. 200 mg/l, im Falle der Messungen an Kaolinit und Montmorillonit auch bis ca. 500 mg/l. Die Küvettendicke betrug in der Regel 10mm, bei sehr geringen Konzentrationen auch 50mm.

3.2. ZWEIFHASENTITRATION

Der Sulfonatgehalt der Tenside wurde volumetrisch mit einer Zweiphasentitration nach Reid, Longman und Heinerth [86] bestimmt. Die organische Phase ist hierbei Chloroform. Titriert wird mit einer Maßlösung von Hyamine 1622. Es wird ein saurer Mischindikator (Disulfinblau/Dimidiumbromid) verwendet. Die Zweiphasentitration ist auch im Gemisch mit nichtionischen Tensiden mit befriedigender Genauigkeit durchführbar. Bei Gegenwart von Neutralelektrolyt (Modellsalz) ist der Umschlagbereich allerdings wesentlich größer; die Bestimmung der Tensidkonzentration ist im hier verwendeten Bereich nicht mehr genau genug möglich.

3.3. HPLC

In erster Linie sollte die HPLC zur Untersuchung der Molekulargewichtsverteilung der Etheraddukte verwendet werden. Die Bedingungen hierfür waren:

Säule:	Lichrosorb NH ₂ (Merck)
Detektor:	UV (276 nm)
Lösungsmittel:	A: n-Hexan/Isopropanol 90/10 B: Isopropanol/Wasser 90/10
Gradient:	linear Start: 97% A Ende: 37% A
Zeit:	60 Minuten

Tab. 51: Bedingungen für die HPLC-Auftrennung der verwendeten nichtionischen Tenside nach Kettenlängen des Ethylenoxidanteils

Die wässrigen Probelösungen wurden eingedampft und der Rückstand in Essigsäureethylester gelöst, eine direkte Chromatographie der wässrigen Lösungen ist ebenfalls möglich, hierzu muß allerdings vor dem eigentlichen Gradienten 10 Minuten mit t-Butyl-methyl-ether gespült werden.

Eine Auftrennung der Etheraddukte nach ihren Kettenlängen war nach diesem Verfahren nur bei den nichtionischen Tensiden möglich. In Abbildung 65 auf Seite 206 sind als Beispiel die Chromatogramme von Tensiden des Arkopaltyps mit den Handelsbezeichnungen Arkopal N060 (A), N080 (B), N090 (C) und N130 (D) entsprechend einer mittleren Kettenlänge von 6, 8, 9 und 13 Ethylenoxideinheiten aufgeführt. Die verwendeten Tenside vom Arkopaltyp weisen relativ breite Kettenlängenverteilungen auf.

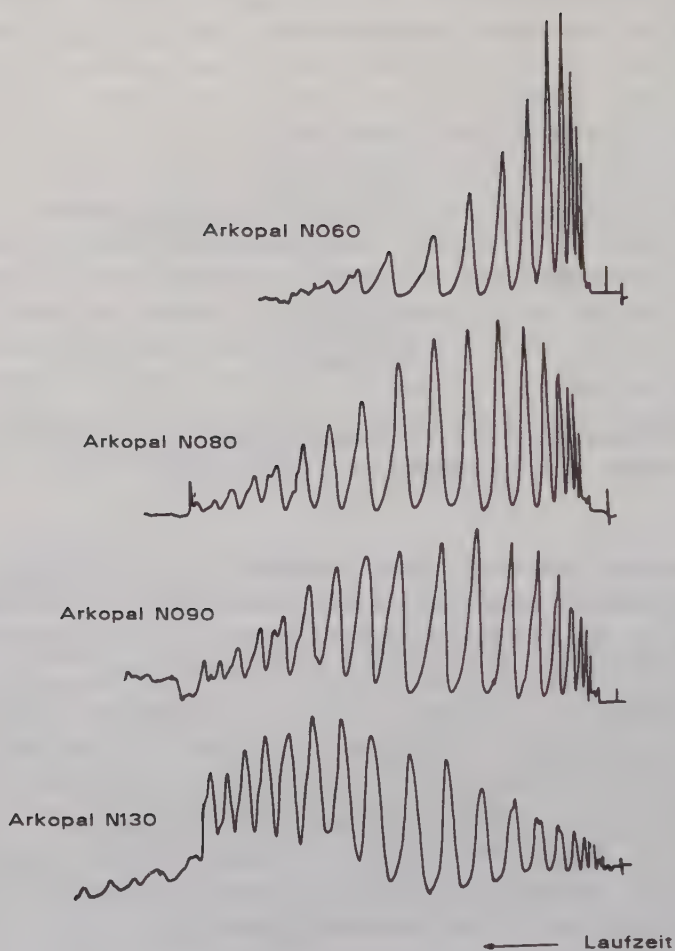


Abb. 65: HPLC-Chromatogramme von Tensiden des Arkopaltyps: Arkopal NO60 (A), NO80 (B), NO90 (C), N130 (D)

Eine zweites Anwendungsgebiet der HPLC lag in der gleichzeitigen Bestimmung von nichtionischem und anionischem Tensid. Die Bedingungen hierfür sind in Tabelle 52 zusammengefaßt.

Säule	Lichrosorb NH ₂ (Merck)
Lösungsmittel:	Methanol/Isopropanol 60/40 Zusatz von 0.15% Dimethylethanolamin
Detektor:	UV (276 nm)

Tab. 52: Bedingungen für die HPLC-Auftrennung der verwendeten Sulfonate des Arkopal- und Sapogenattyps nach nichtionischen und anionischen Bestandteilen

Bei diesem Verfahren erhält man zwei weitgehend getrennte Peaks von nichtionischem bzw. anionischem Tensid, das Flächenverhältnis konnte durch Planimetrieren bestimmt werden. Die Konzentration an Dimethylethanolamin muß hierbei sehr genau eingehalten werden, bereits Veränderungen in der Aminkonzentration um 0,1% haben einen deutlichen Einfluß auf das Trennergebnis.

In Abbildung 66 auf Seite 208 sind als Beispiel einige Chromatogramme aufgeführt. Vom nichtionischen Tensid Arkopal N130 wurde Chromatogramm (A) erhalten, dieses Chromatogramm weist erwartungsgemäß nur ein Signal auf. Aus den Chromatogrammen (B) und (C) der Tenside Arkopal N060 Sulfonat und N130 Sulfonat wird ersichtlich, daß erwartungsgemäß der Sulfonierungsgrad mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. Chromatogramm (D) zeigt ein über Ionenaustauschchromatographie aufgereinigtes Arkopal N130 Sulfonat. In diesem Forschungsprodukt sind nur noch geringe nichtionische Anteile enthalten.

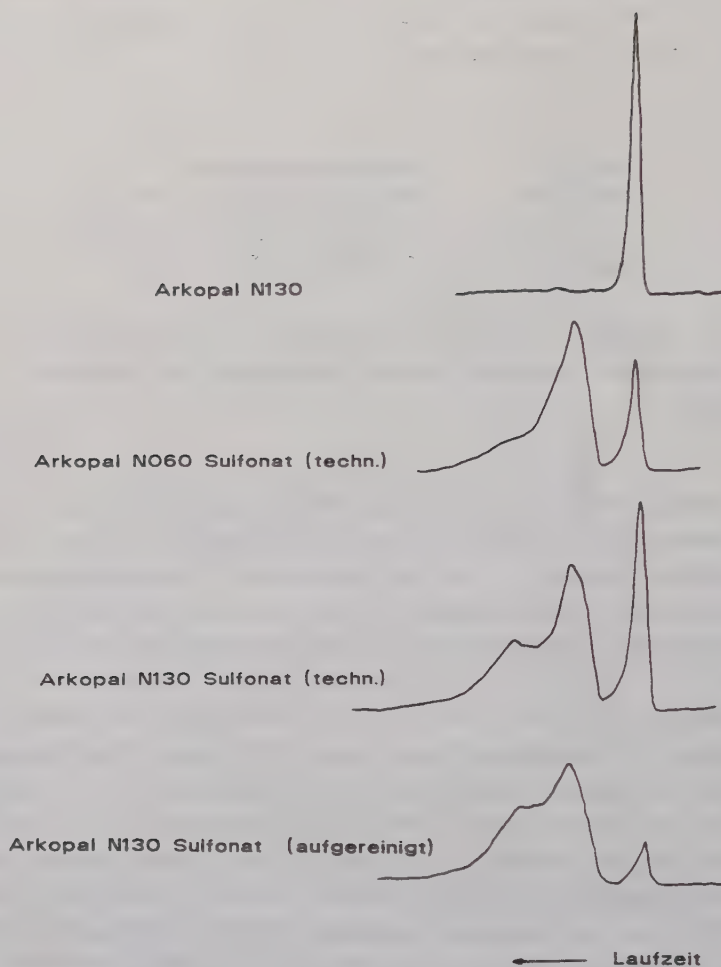


Abb. 66: HPLC-Auftrennung von Sulfonaten des Arkopaltyps nach ionischen und nichtionischen Bestandteilen, (A): nichtionisches Arkopal N130, (B): Arkopal N060 Sulfonat, (C): Arkopal N130 Sulfonat, (D): aufgereinigtes Arkopal N130 Sulfonat

4. Durchführung der Adsorptionsversuche

In den durchgeführten Experimenten wurde die Gleichgewichtsadsorption der Tenside (Typ Arkopal bzw. Arkopalsulfonat, Typ Sapogenat bzw. Sapogenatsulfonat) an den in Abschnitt I beschriebenen Mineralen untersucht. Die Meßbedingungen hierbei waren:

Lösungsmittel:	Bidestilliertes Wasser bzw. Lösungen von DGMK-Modellsalz (95,0% NaCl, 3,0 % CaCl ₂ , 1,75% MgCl ₂ , 0,25% Na ₂ SO ₄) in bidest. Was- ser (Konzentrationen 50, 150 und 200 g/l)
Tensidmenge:	100 ml Lösung/Probe
Mineralmenge:	10,0 g
Temperatur:	Raumtemperatur, 60 und 90 Grad Celsius
Einwirkungszeit:	mindestens 48 Stunden

Tab. 53: Meßbedingungen für die Durchführung der Adsorptionsversuche

Die zur Gleichgewichtseinstellung erforderliche Zeit wurde durch Vorversuche ermittelt, Kinetiken mit Arkopal M130 bzw. Arkopal NO90 Sulfonat ergaben, daß nach längstens 6 Stunden ein Plateauwert erreicht wird. Als Gefäße wurden 100-ml-Schraubdeckelgläser mit Polyethylen- bzw. Silikondichtungen (Raumtemperatur, 60 und 90 Grad Celsius) verwendet. Die Abtrennung des Minerals erfolgte mittels Druckfiltration (Membranfilter 0.45 bzw. 0.2 µm Porenweite).

II. ERGEBNISSE

1. Adsorption von nichtionischem Tensid

Die Experimente wurden mit dem nichtionischen Tensid Arkopal N130 (theoretisches mittleres Molekulargewicht 917 g/mol) durchgeführt. Aus Platzgründen sind in den folgenden Kapiteln nur die Graphiken der erhaltenen Isothermen aufgeführt, die Zahlenwerte der Isothermen sind im Anhang tabelliert.

1.1. Adsorption bei Raumtemperatur

In den folgenden Abbildungen 67 - 69 sind typische Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 gezeigt.

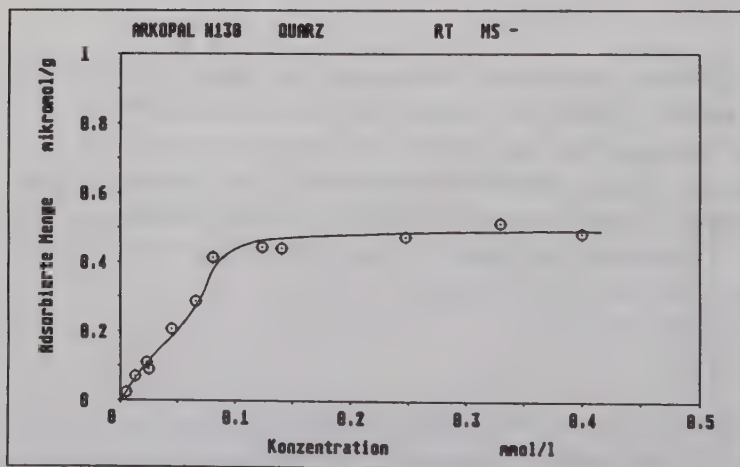


Abb. 67: Adsorptionsisotherme von Arkopal N130 auf Quarz

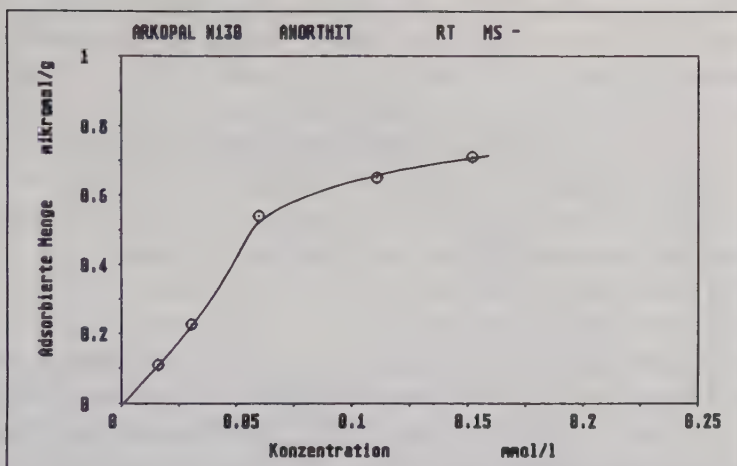


Abb. 68: Adsorptionsisotherme von Arkopal N130 auf Anorthit

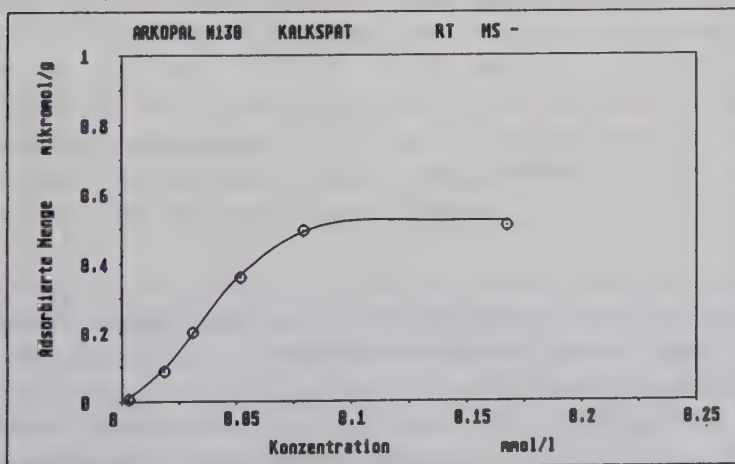
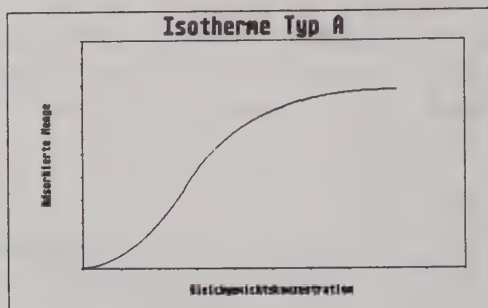


Abb. 69: Adsorptionsisotherme von Arkopal N130 auf Kalkspat

Die Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 an den verschiedenen Mineralen lassen sich im Prinzip durch drei Typen von Isothermen beschreiben.

A. Ein Wendepunkt



Durch diesen Kurvenverlauf lassen sich die Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 (bei Raumtemperatur in bidestilliertem Wasser) an allen Mineralen außer Kalifeldspat und Kaolinit befriedigend beschreiben (siehe Abb. 67-69).

Bei dem Versuch zur Deutung könnte man daran denken, daß das Tensid kein reiner Stoff, sondern ein Gemenge ist. Gegen eine solche Annahme spricht jedoch, daß der Anfangsteil der Isotherme relativ flach, der Teil nach dem Wendepunkt dagegen steiler ansteigt. Wenn man die Anfangsteilheit in grober Näherung als Maß für die Bindungsfestigkeit betrachtet, ergäbe sich ein Widerspruch. Man müßte dann annehmen, daß hier zunächst der Teil mit der geringeren Bindungsenthalpie an die Oberfläche geht.

Es liegt daher näher, anzunehmen, daß sich mit zunehmender Oberflächenbelegung die Adsorbatstruktur ändert. Die Tensidmoleküle könnten zunächst flach liegend mehr oder weniger gleichmäßig über die ganze feste Oberfläche hinweg gebunden werden. Erst von einer bestimmten Mindestbedeckung der Oberfläche an sollte sich die laterale Wechselwirkung Tensid-Tensid auswirken und über Tensidcluster zu einer dichteren Oberflächenbelegung führen.

Ein derartiger Adsorptionsverlauf könnte begünstigt werden durch eine

Uneinheitlichkeit der EO-Zahl im Tensid. Wie HPLC-Untersuchungen zeigen, streut diese über einen großen Bereich (siehe Abbildung 65 auf Seite 206). Die Moleküle mit sehr kleiner EO-Zahl haben mehr Cotensid- als Tensid-charakter, sie sind in Wasser nur mäßig löslich und reichern sich an der Oberfläche an. HPLC- Untersuchungen der Gleichgewichtslösungen nach der Adsorption konnten allerdings keine eindeutigen Hinweise auf eine Anreicherung der kürzerkettigen Komponenten in der Adsorbatschicht erbringen.

Adsorptionsuntersuchungen mit den in dieser Arbeit verwendeten Mineralen sowie den Tensiden Natriumdodecylsulfat und Natriumdodecylsulfonat ergaben ebenfalls Adsorptionisothermen mit einem deutlich ausgeprägten Wendepunkt. Der Reinheitsgrad der Tenside war hierbei »98% (Sulfat) bzw. »99% (Sulfonat), d.h. Inhomogenitäten der Tenside und dementsprechende Fraktionierungen auf der Festkörperoberfläche erscheinen als Ursache für diesen Isothermenverlauf wenig wahrscheinlich. Ein Beispiel für eine Adsorptionsisotherme von Natriumdodecylsulfonat ist in Abb. 70 aufgeführt.

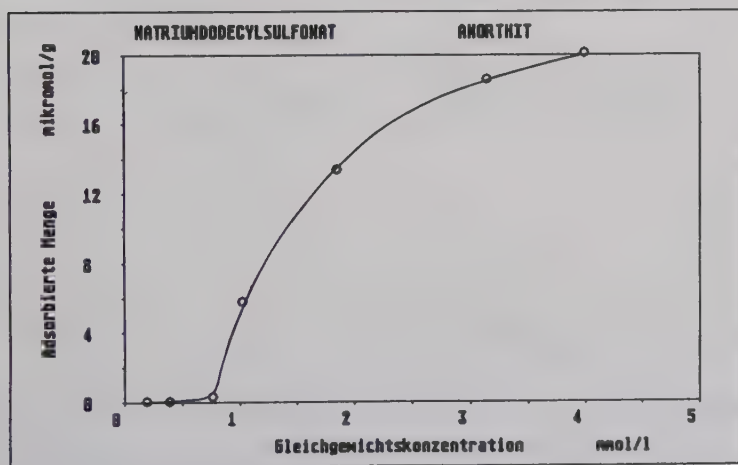
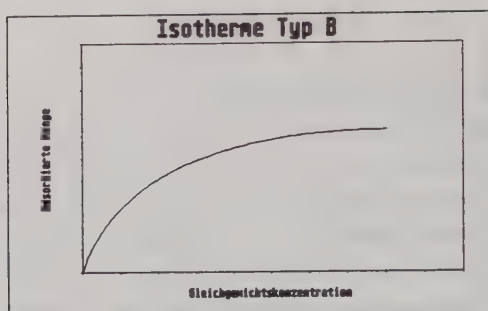


Abb. 70: Adsorptionsisotherme von Natriumdodecylsulfonat auf Anorthit

B. Kein Wendepunkt



Hierbei handelt es sich um den "normalen" Langmuir- bzw. Freundlich-Typ. Durch diesen Kurvenverlauf lässt sich die Adsorptionsisotherme von Arkopal N130 an Kalifeldspat (Abb. 71) befriedigend beschreiben, allerdings treten auch hier bei höheren Gleichgewichtskonzentrationen Abweichungen auf.

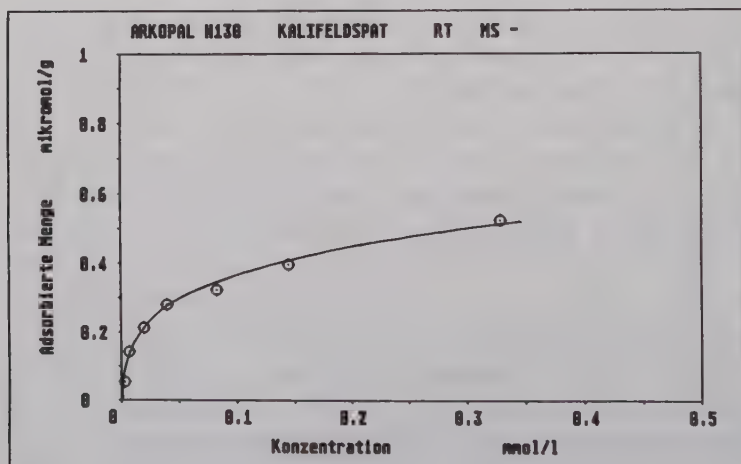


Abb. 71: Adsorptionsisotherme von Arkopal N130 an Kalifeldspat

Die Darstellung der Meßpunkte in der linearisierten Form nach Langmuir

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_{\infty}} + \frac{b}{n_{\infty}} \cdot \frac{1}{c_{GI}}$$

n = adsorbierte Menge
 n_{∞} = maximal adsorbierte Menge
 c_{GI} = Gleichgewichtskonzentration
 b = const.

ergibt einen Korrelationskoeffizienten von 0,992.

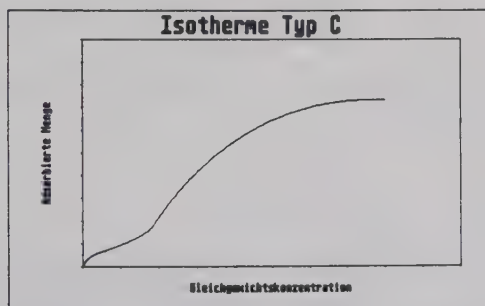
Mit der linearisierten Form für eine Freundlich-Isotherme nach

$$\log n = \log a + d \cdot \log c_{GI}$$

n = adsorbierte Menge
 c_{GI} = Gleichgewichtskonzentration
 a, d = const.

erhält man einen Korrelationskoeffizienten von 0,957.

C. Zwei Wendepunkte



Bei der Adsorption von Arkopal N130 in bidestilliertem Wasser bei Raumtemperatur tritt dieser Isothermentyp nur bei dem Mineral Kaolinit auf. Für eine Erklärung eines derartigen Kurvenverlaufs muß von einer Uneinheitlichkeit der Festkörperoberfläche und damit von einer bevorzugten Adsorption der Tenside an bestimmten Domänen der Oberfläche ausgegangen werden. In Abbildung 72 ist die Adsorptionsisotherme von Arkopal N130 an Kaolinit aufgeführt.

In Tabelle 54 sind die Maximalwerte der Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 an den verschiedenen Mineralen sowie der jeweilige Flächenbedarf pro Tensidmolekül zusammengefaßt.

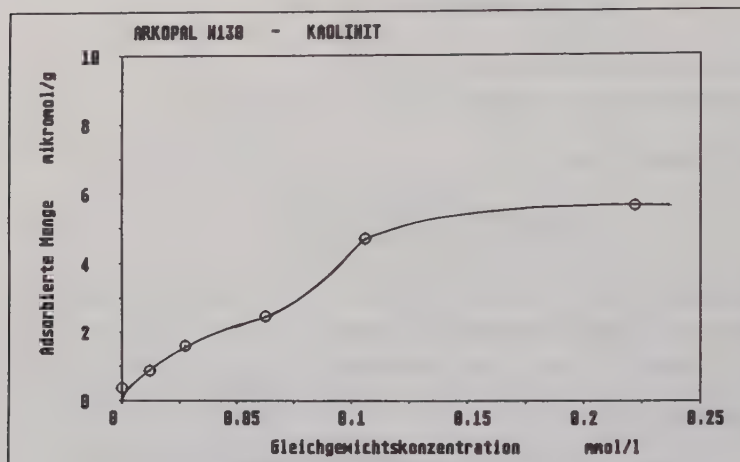


Abb. 72: Adsorptionsisotherme von Arkopal N130 an Kaolinit

Mineral	Maximale Belegung	
	$\mu\text{mol/g}$	$\text{\AA}^2/\text{Molek\"u}l$
Quarz	0,45	181
Anorthit	0,8	321
Kalifeldspat	0,4	444
Kalkspat	0,5	375
Dolomit	0,15	841
Kaolinit	6,0	116

Tab. 54: Maximalwerte der Adsorptionsisothermen von Arkopal N130

1.2 Adsorption aus Modellsalzlösungen

In Abb. 73 sind die Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 an Quarz für die Modellsalzkonzentrationen 0, 50, 150 und 200 g/l aufgetragen.

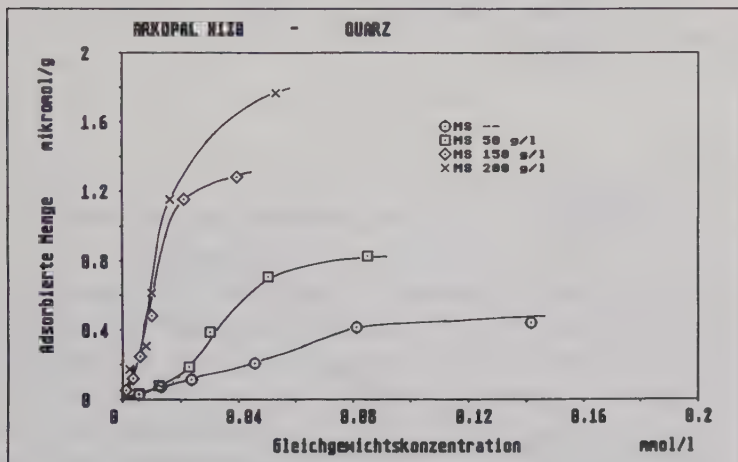


Abb. 73: Adsorptionsisotherme von Arkopal N130 an Quarz für verschiedene Modellsalzkonzentrationen

Die zunehmende Elektrolytkonzentration wirkt sich in zweifacher Weise aus:

1. die maximal adsorbierte Menge steigt stark an
2. die Adsorptionsisothermen verlaufen deutlich steiler.

Ein Wendepunkt der Isothermen ist auch bei hohen Salzkonzentrationen angedeutet. Durch die steigende Elektrolytkonzentration wird die kritische Micellbildungskonzentration erniedrigt. Dies bedeutet, daß für gleiche Gleichgewichtskonzentrationen in der Abbildung 73 der Quotient c_{GI}/cmc größer wird. Der steilere Anstieg ist daher ohne weiteres verständlich. Der Quo-

tient c_{GI}/cmc entspricht praktisch der relativen Sättigungskonzentration des monomeren Tensids.

Sehr viel schwieriger zu deuten ist die starke Erhöhung des Plateauwertes. Er erhöht sich für die Adsorption an Quarz bei einer Modellsalzkonzentration von 200 g/l auf das ca. 3,5-fache des Wertes in destilliertem Wasser.

In Abb. 74 sind die Plateauwerte der Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 an den verschiedenen Mineralen für die Salzkonzentrationen 0, 50, 150 und 200 g/l aufgetragen.

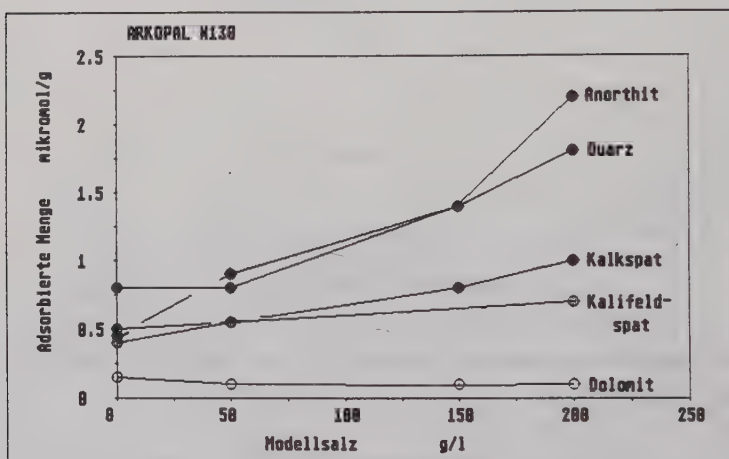


Abb. 74: Plateauwerte der Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

Anorthit verhält sich ähnlich wie Quarz, bei kleinen Elektrolytkonzentrationen ist der Anstieg allerdings vernachlässigbar. Bei Kalkspat und Kalifeldspat ist der Elektrolyteinfluß relativ gering. Für den Kalifeldspat ist der

Wert bei der höchsten Elektrolytkonzentration nur um den Faktor 1.3 größer als in destilliertem Wasser, bei Kalkspat um den Faktor 1.5. Eine Ausnahme stellt der Dolomit dar; bei ihm läßt sich praktisch kein Einfluß der Salzmenge erkennen. Allerdings ist die maximal adsorbierte Menge bei Dolomit mit $0,1 \mu\text{mol/g}$ sehr klein, auch weisen die an Dolomit durchgeführten Versuche die mit Abstand größten Streubreiten auf.

Der unterschiedliche Gang bei den verschiedenen Mineralen beweist, daß der Elektrolyteinfluß nicht nur über die Beeinflussung der Tensidlösung geht, sondern er muß auch die Oberflächenstruktur oder die Dissoziation von Ionen an der Festkörperoberfläche beeinflussen.

1.3 Adsorption bei 62 und 90 Grad Celsius

In Abbildung 75 sind die Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 an Kalkspat bei Raumtemperatur (Kreise) und 62 Grad Celsius (Quadrate) zusammengefaßt. Der Kurvenverlauf ist innerhalb der Fehlergrenzen identisch und läßt sich durch eine Isotherme mit einem Wendepunkt beschreiben.

Die Adsorptionsisotherme von Arkopal N130 an Kalkspat bei 90 Grad Celsius ist in Abbildung 76 dargestellt. Gegenüber den Adsorptionsisothermen bei niedrigeren Temperaturen tritt hier eine massive Änderung sowohl im Kurvenverlauf als auch in der maximal adsorbierten Menge ein. Die ermittelte Isotherme weist eindeutig zwei Wendepunkte auf. Ein Plateauwert wurde noch nicht erreicht, die Isotherme verläuft relativ steil.

Die Adsorptionsisotherme von Arkopal N130 an Anorthit bei Raumtemperatur (siehe Abb. 68) weist einen Wendepunkt auf, eine Auswertung nach der linearisierten Form der Freundlich-Isotherme ergibt nur einen Korrelationskoeffizienten von 0.92.

Die Adsorptionsisotherme von Arkopal N130 an Anorthit bei 62 Grad Celsius ist in Abbildung 72 angegeben. Bei diesem Kurvenverlauf sind deutlich zwei Wendepunkte erkennbar, die Punkte für eine Gleichgewichtskonzentration = 0 sind eindeutig, weil in diesem Fall nur ein qualitativer Nachweis der Gleichgewichtskonzentration erforderlich ist.

Das Mineral Quarz weist bei einer Adsorption bei 62 Grad Celsius ein stark abweichendes Verhalten auf. Die Anfangsteilheit ist bei diesem Kurvenverlauf sehr hoch (wesentlich höher als bei der Adsorption bei Raumtemperatur), der erreichte Plateauwert dagegen wesentlich niedriger. Die Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 an Quarz bei Raumtemperatur und 62 Grad Celsius sind in Abbildung 78 zusammengefaßt.

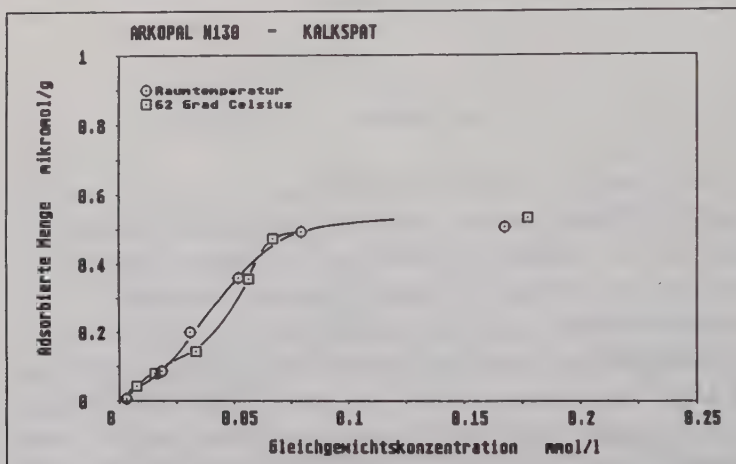


Abb. 75: Adsorptionsisotherme von Arkopal N130 an Kalkspat bei Raumtemperatur und 62 Grad Celsius

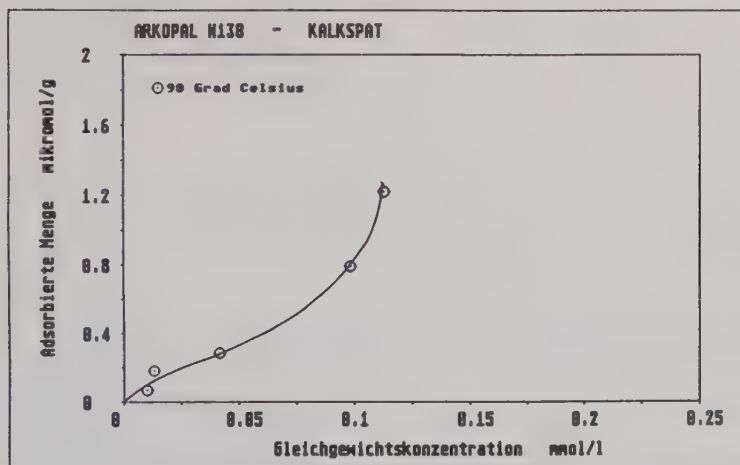


Abb. 76: Adsorptionsisotherme von Arkopal N130 an Kalkspat bei 90 Grad Celsius

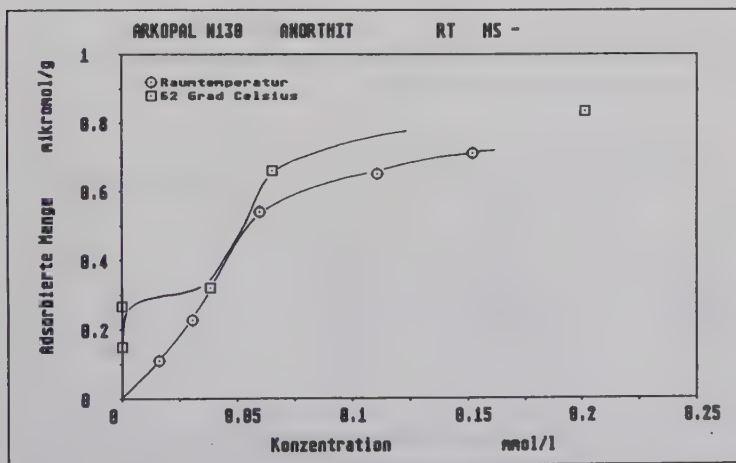


Abb. 77: Adsorptionsisotherme von Arkopal N130 an Anorthit bei 62 Grad Celsius

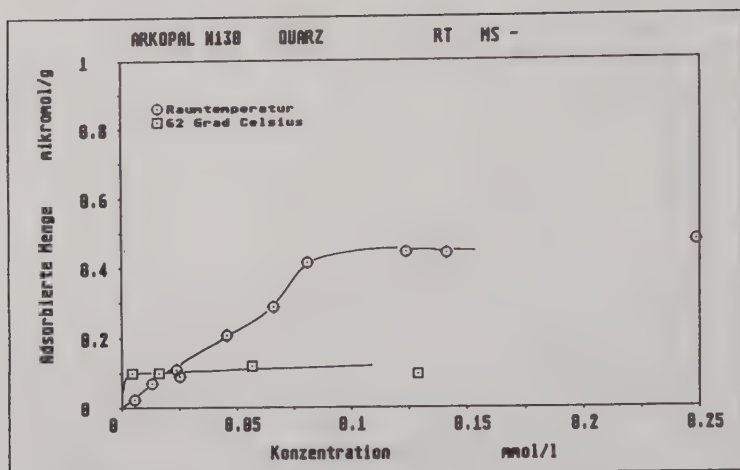


Abb. 78: Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 an Quarz bei Raumtemperatur und 62 Grad Celsius

In Tabelle 55 sind die Plateauwerte der Adsorptionsisothermen für verschiedene Temperaturen zusammengefaßt.

Mineral	RT	62	90 Grad Celsius
Quarz	0,45	0,10	
Anorthit	0,80	0,85	
Kalifeldspat	0,40	0,50	
Kalkspat	0,50	0,53	*1,2
Dolomit	0,15	0,60	*2,2

Tabelle 55: Plateauwerte der Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 in Abhängigkeit von der Temperatur (in $\mu\text{mol/g}$)

Auffallend sind eine starke Absenkung der maximal adsorbierten Tensidmenge an Quarz und eine starke Erhöhung des Plateauwerts an Dolomit bei Erhöhung der Temperatur von RT auf 62 Grad Celsius. An Kalkspat und Dolomit nimmt bei Temperaturerhöhung auf 90 Grad Celsius der Plateauwert wiederum stark zu; dieser Effekt ist wahrscheinlich auf eine geringere Löslichkeit des Tensids bei dieser Temperatur durch Schwächung der Wasserstoffbrückenbindungen bedingt. Wegen der bei dieser Temperatur stark herabgesetzten Löslichkeit des Tensids ist auch bei den weiteren Mineralen ein merklicher Anstieg des Plateauwertes der Isothermen zu erwarten.

Die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Adsorption an Dolomit ist eventuell auf eine spezifische Wechselwirkung der Tenside mit Magnesiumionen zurückzuführen.

In Tabelle 56 sind die aus den Isothermen abgeschätzten Plateauwerte aller gemessenen Isothermen sowie der Platzbedarf pro Tensidmolekül nochmals zusammengefaßt.

Mineral	Temperatur [Grad Celsius]	Modellsalz- konzentration [g/l]	max. adsor- bierte Menge [μmol/g]	Platzbedarf pro Molekül [Å ² /Molekül]
Quarz	RT	---	0,45	181
	62	---	0,10	814
	RT	50	0,9	90
	RT	150	1,4	58
	RT	200	>1,8	<45
Anorthit	RT	---	0,8	321
	62	---	0,85	303
	RT	50	0,8	321
	RT	150	1,4	184
	RT	200	>2,2	<117
Kalifeldspat	RT	---	0,4	444
	62	---	0,5	355
	RT	50	0,55	323
	RT	200	0,7	254
Kalkspat	RT	---	0,5	375
	62	---	0,53	354
	90	---	>1,2	<156
	RT	50	0,55	341
	62	50	>1	<188
	RT	150	0,8	235
	RT	200	1,0	188
	62	200	>4	<47
Dolomit	RT	---	0,15	841
	62	---	0,6	210
	90	---	>2,2	117
	RT	50	0,1	1262
	62	50	max. 0,2	631
	RT	150	max. 0,1	1262
	RT	200	max. 0,1	1262
	62	200	>4	<32
Kaolinit	RT	---	6	115

Tab. 56: Plateauwerte der Adsorptionsisothermen von Arkopal N130

2. Adsorption von Alkylphenolpolyglykoethersulfonaten

Für die Adsorption von nichtionischen Tensiden sollte es formal keine Rolle spielen, ob die zu untersuchende Festkörperoberfläche elektrisch neutral ist oder überschüssige positive oder negative Ladungen enthält. Als Wechselwirkungskräfte mit der Festkörperoberfläche kommen im Wesentlichen Dipol-Dipol-, Ion-Dipol- und Wasserstoffbrückenbindungen in Frage. Die Glykol-ethergruppierung kann hier eine Komplikation hereinbringen, weil unter bestimmten Bedingungen eine Komplexbildung mit Oberflächenionen bei starker Ion-Dipol-Wechselwirkung nicht auszuschließen ist. Die Glykol-ethergruppen könnten an der Festkörperoberfläche kronenetherartige Strukturen ausbilden. Mit anionischen Tensiden sollten die Verhältnisse formal einfacher sein. An negativ geladenen Festkörperoberflächen sollten sie nicht adsorbiert werden; Ausnahmen könnten über kronenetherartige Strukturen existenzfähig sein. An positiv geladenen Grenzflächen dagegen wäre eine sehr starke Adsorption mit Grenzwerten zu erwarten, welche zur Kompensation der Ladungen notwendig sind. Eine darüber hinausgehende Adsorption könnte zur Ladungsumkehr der Festkörpergrenzflächen führen.

Bei Oberflächen, die sowohl positive als auch negative Ladungen haben können, sollte sich in der Adsorption von Anionentensiden eine ausgeprägte pH-Abhängigkeit bemerkbar machen. Praktisch sind solche Fälle auch an Modellsubstanzen noch nicht ausreichend untersucht.

Sieht man von solchen Sonderfällen ab, so ist allgemein zu erwarten, daß an der Mehrzahl der Minerale anionische Tenside wesentlich schlechter adsorbiert werden als die nichtionischen Tenside.

Der überwiegende Teil der Untersuchungen wurde mit Arkopal N130 Sulfonat durchgeführt. Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei diesem Tensid um ein Industrieforschungsprodukt. Die Lieferform des Produkts war eine wässrige Lösung, in der neben dem Nonylphenolpolyglykoethersulfonat noch die nicht-ionische Ausgangskomponente sowie geringe Anteile von Polyglykoethern, Polyglykoethersulfonaten und anorganischen Salzen enthalten waren. Der Anteil an anionischem Tensid wurde volumetrisch (Zweiphasentitration, siehe S. 204) zu 0,3069 mmol/ml gelieferter Lösung bestimmt; der Sulfonierungs-

grad beträgt nach den durchgeführten HPLC-Untersuchungen (siehe S. 205) 72,4%. Aus diesen beiden Angaben errechnet sich ein Gesamttensidgehalt der Lösung von 0,424 mmol/ml.

Für die Angabe eines mittleren Molekulargewichts der Mischung muß angenommen werden, daß bei der Sulfonierung keine Fraktionierung nach der EO-Zahl auftritt. Unter dieser Annahme ergibt sich aus dem Sulfonierungsgrad und den mittleren Molekulargewichten der nichtionischen und der anionischen Komponente (793 bzw. 879 g/mol) ein mittleres Molekulargewicht der Mischung von $(0,724 \cdot 879 + 0,276 \cdot 793) = \text{ca. } 855$ g/mol. Mit diesem Molekulargewicht kann der Tensidgehalt der Lösung in Gewichtsprozent errechnet werden. Der Anionentensidgehalt der gelieferten Lösung beträgt demnach ca. 26,9%, dies stimmt befriedigend mit den Herstellerangaben (Wirkstoffgehalt der Lösung ca. 25,2%) überein. Der Gesamttensidgehalt beträgt ca. 36,4% (Herstellerangabe: Feststoffgehalt ca. 40,1%), d.h. in der Lösung sind noch ca. 3 bis 4% Polyethylenglykole bzw. deren Sulfonate sowie anorganische Salze enthalten.

In Tabelle 57 sind die Plateauwerte der gemessenen Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 Sulfonat aufgeführt. Diese Plateauwerte sind bezogen auf den Gesamttensidgehalt, d.h. auf den Gehalt an nichtionischem und anionischem Tensid. Eine separate alleinige Bestimmung des anionischen Tensids konnte wie erwähnt nur im Falle von bidestilliertem Wasser als Lösungsmittel durchgeführt werden, in den Modellsalzlösungen erwies sich die Zweiphasentitration als zu ungenau. Die Zahlenwerte sämtlicher Isothermen sind im Anhang tabelliert.

Mineral	Temperatur [Grad Celsius]	Modellsalz- konzentration [g/l]	max. adsor- bierte Menge [μmol/g]	Platzbedarf pro Molekül [Å ² /Molekül]
Quarz	RT	---	0,25	324
	62	---	0,5	162
	RT	50	1,2	68
	RT	150	1,5	54
Anorthit	RT	---	0,4	644
	62	---	0,35	755
	90	---	0,6	429
	RT	50	1	283
	RT	150	1,6	161
Kalkspat	RT	---	1,2	157
	62	---	1,0	188
	90	---	ca. 1,0	ca. 188
	RT	50	1,1	173
	RT	150	1,2	157
Dolomit	RT	---	0,84	150
	62	---	2,2	57
	90	---	ca. 4	ca. 32
	RT	50	0,7	180
	RT	150	0,5	252
Kaolinit	RT	---	3,5	198
	62	---	2,7	257
	90	---	2,5	277
	RT	150	ca. 3,5	ca. 198

*Tab. 57: Plateauwerte der Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 Sulfo-
nat (bezogen auf Gesamttensid)*

Von den Meßwerten in Tabelle 57 gibt der in der 5. Spalte berechnete Flächenbedarf pro Tensidmolekül bzw. Tensidion die rascheste Übersicht. In der Mehrzahl der Fälle wird keine dichteste Oberflächenbelegung erreicht ($\approx 100 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$). Es gibt aber auch eindeutige Ausnahmen mit dichtester Packung, wie z.B. bei Quarz in Gegenwart von Modellsalz. Die Flächen von 68 bzw. $54 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$ erfordern eine Alkylkettenpackung, die nahe an den Grenzwert für eine dichte Packung von Alkylketten in 4_2 -helicaler Konformation herankommt. Diese Konformation entspricht einer all-gauche-Situation. Bei der sehr hohen Elektrolytkonzentration von 150 g/l muß eine Mehrfachschichtadsorption vorliegen. Selbst bei senkrecht stehenden Alkylketten in all-trans-Konformation wären mindestens $20 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$ erforderlich. Im vorliegenden Fall besteht aber der hydrophobe Rest aus Alkylphenylgruppen, die einen erheblich höheren Flächenbedarf haben. Der erste Plateauwert mit $54 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$ sollte daher im vorliegenden Fall schon einer weitgehend dichten Packung entsprechen.

Erstaunlich ist, daß bei keinem der anderen Minerale eine ähnlich hohe Packungsdichte auftritt. Eine relativ hohe Packungsdichte wird nur noch an Dolomit bei höheren Temperaturen und sehr hohen Modellsalzgehalten angedeutet.

Im Folgenden werden die Ergebnisse eingehender besprochen.

2.1 Adsorption bei Raumtemperatur

Wie bereits erwähnt, beträgt der Sulfonierungsgrad des verwendeten Tensids vom Typ Arkopal N130 Sulfonat ca. 72%, d.h. es liegt ein Gemisch von nicht sulfoniertem Ausgangstensid und anionischem Tensid vor. Beide Komponenten sollten nach der Adsorption der Tensidmischung an den beschriebenen Festkörperoberflächen in der Gleichgewichtslösung analytisch erfaßt werden. Direkt quantitativ erfaßbar war hierbei der Gehalt der Lösungen an anionischem Tensid über eine Zweiphasentitration nach Reid, Longman und Heinerth (siehe S. 204, [86]). Die Summe aus anionischem und nichtionischem Tensid konnte UV-spektroskopisch ermittelt werden.

Der Gehalt der Lösungen an nichtionischem Tensid errechnete sich aus der Differenz aus Gesamttensidgehalt und der Konzentration an nichtionischem Tensid. Die als Verunreinigung in der Tensidmischung vorhandenen Polyglykolyther und deren Sulfonate werden durch die beschriebenen Methoden nicht erfaßt.

In Tabelle 58 sind als Beispiel die Ausgangskonzentrationen, Gleichgewichtskonzentrationen und adsorbierten Mengen an Gesamt- sowie anionischem Tensid und die errechneten Werte für nichtionisches Tensid bei der Adsorption von Arkopal N130 Sulfonat an Kalkspat aufgeführt.

	Ausgangs- konz. [mmol/l]	Gleichgewichts- konz. [mmol/l]	adsorbierte Menge [mmol/100g]
Gesamttensid	0,021	0,003	0,018
	0,052	0,034	0,018
	0,124	0,081	0,043
	0,271	0,173	0,098
	0,549	0,430	0,119
	0,679	0,561	0,118
anion. Tensid	0,016	0,013	0,003
	0,038	0,030	0,008
	0,090	0,073	0,017
	0,197	0,164	0,033
	0,398	0,345	0,053
	0,492	0,441	0,051
nichtion. Tensid	0,006	--	0,006
	0,014	0,004	0,010
	0,034	0,008	0,026
	0,075	0,010	0,065
	0,152	0,085	0,067
	0,187	0,120	0,067

Tab. 58: Ausgangskonzentrationen, Gleichgewichtskonzentrationen und adsorbierte Mengen an Gesamt-, anionischem und nichtionischem Tensid für die Adsorption von Arkopal N130 Sulfonat an Kalkspat

Aus Tabelle 68 ist bereits ersichtlich, daß der nichtionische Tensidanteil in der Adsorbatschicht deutlich höher ist als in der Ausgangsmischung. In der Ausgangslösung mit der höchsten Tensidkonzentration (0,678 mmol Gesamtensid pro Liter Lösung) sind beispielsweise 0,492 mmol anionisches und 0,187 mmol nichtionisches Tensid enthalten, d.h. das Molverhältnis anionisches Tensid / nichtionisches Tensid beträgt $0,492/0,187 = 2,63$ (entsprechend dem erwähnten Sulfonierungsgrad von ca. 72%). Aus dieser Lösung werden von 100g Kalkspat 0,118 mmol Gesamtensid adsorbiert. Davon sind 0,051 mmol anionisches und 0,067 mmol nichtionisches Tensid, d.h. das Molverhältnis anionisches Tensid / nichtionisches Tensid beträgt $0,051/0,067 = 0,76$. Das nichtionische Tensid ist in der Adsorbatschicht stark angereichert. Dementsprechend wird in der Gleichgewichtslösung das anionische Tensid angereichert; in diesem Beispiel beträgt hier das Molverhältnis anionisches Tensid / nichtionisches Tensid $0,441/0,120 = 3,67$.

In den Abbildungen 79 und 80 sind diese Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 Sulfonat an Kalkspat für die einzelnen Komponenten sowie für das Gesamtensid aufgeführt.

In Abbildung 79 sind die jeweiligen adsorbierten Mengen an Gesamtensid (bestimmt über UV-Spektroskopie), an anionischem Tensid (bestimmt über Zweiphasentitration) sowie an nichtionischem Tensid (Differenz aus Gesamtensid und Anionensid) gegen die Anfangskonzentration an Gesamtensid aufgetragen. Bei dieser Art der Auftragung müssen zusammengehörige Meßpunkte übereinanderliegen, die Isotherme für die nichtionische Komponente ergibt sich als Differenz aus der Gesamtensid- und der Anionensid-Isotherme. Im Plateaubereich ergibt sich in der Adsorbatschicht ein Verhältnis nichtionisches Tensid : anionisches Tensid von ca. 4 : 3.

In Abbildung 80 sind die entsprechenden adsorbierten Mengen gegen die jeweiligen Gleichgewichtskonzentrationen dieser Komponenten aufgetragen. Entsprechend dieser Darstellung muß für jede Messung die Summe der Gleichgewichtskonzentrationen an nichtionischem und anionischem Tensid gleich der Gesamtensid-Gleichgewichtskonzentration sein.

Beide Abbildungen zeigen anschaulich, daß es für die Untersuchung des Adsorptionsverhaltens der Arkopal-Sulfonate nicht ausreicht, nur ein Analysenverfahren anzuwenden. Sulfonat und nicht zu Sulfonat umgesetzter nicht-

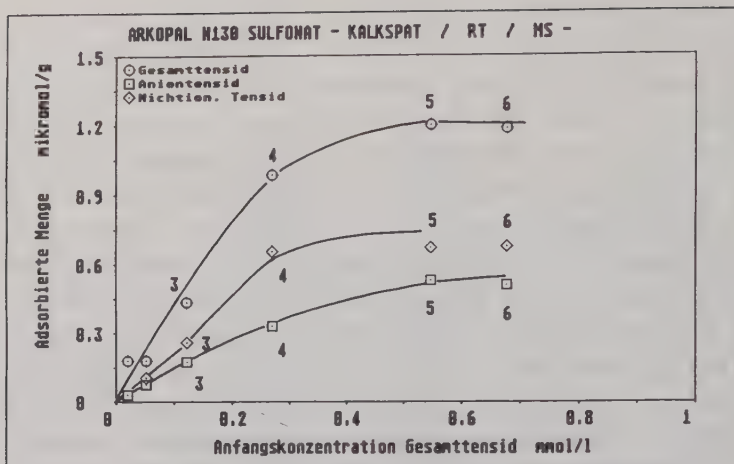


Abb. 79: Adsorptionsisotherme Arkopal N130 Sulfonat an Kalkspat; aufgetragen ist die Gesamttensid-Ausgangskonzentration gegen die jeweiligen adsorbierten Mengen an Gesamt-, Anion- und nichtionischem Tensid

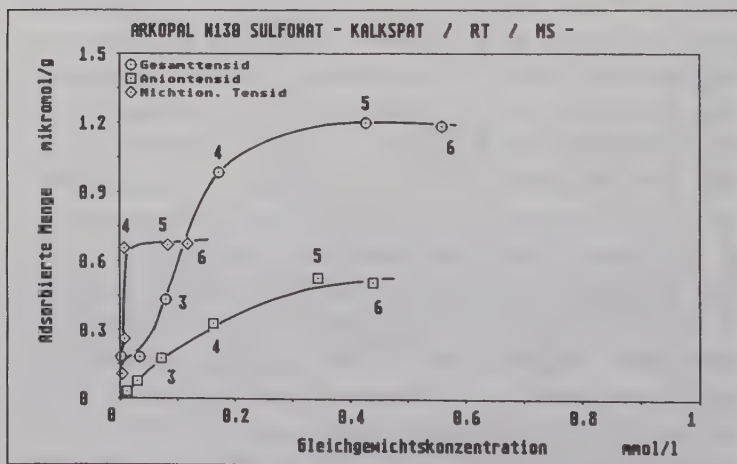


Abb. 80: Adsorptionsisotherme von Arkopal N130 Sulfonat an Kalkspat; aufgetragen sind die adsorbierten Mengen an Gesamt-, Anion- und nichtionischem Tensid gegen die jeweiligen Gleichgewichtskonzentrationen

ionischer Alkylphenolpolyglykolether konkurrieren um die Plätze an der Oberfläche. In welchem Ausmaß die Adsorption der beiden Komponenten erfolgt, hängt von den spezifischen Oberflächeneigenschaften ab.

Theoretisch läßt sich in einem solchen Fall voraussagen, daß nur bei einer ganz einheitlichen Oberflächenstruktur einfache Verhältnisse auftreten werden. Wenn eine der beiden Komponenten stärker adsorbiert wird, wird sie zunächst bevorzugt gebunden, dadurch sinkt ihre Gleichgewichtskonzentration, so daß dann die andere Komponente zum Zuge kommt.

Sehr viel komplizierter müssen die Verhältnisse sein, wenn die Festkörperoberfläche uneinheitlich ist. Für den Fall, daß bestimmte Oberflächenbereiche negativ und andere positiv geladen sind, bleiben die Verhältnisse noch übersichtlich. Das anionische Tensid wird nicht oder nur sehr wenig an den negativen Oberflächenbereichen gebunden werden. An den positiv geladenen Oberflächenbereichen dagegen kann es über eine Anionenaustauschreaktion mit starker elektrostatischer Wechselwirkung fixiert werden. Ein nichtionisches Tensid kann an beiden Oberflächenbereichen adsorbiert werden.

In der Regel sollten die austauschfähigen Kationen, die zum Ladungsausgleich an den negativ geladenen Oberflächenbereichen liegen, stärkere Wechselwirkungen mit dem Nichtensid eingehen als die Anionen. In einem solchen Fall erwartet man also zunächst eine simultane Adsorption des anionischen und nichtionischen Tensids, die sich gegenseitig zunächst nicht beeinflußt.

Bei der Adsorption an Kalkspat (Abb. 79 und 80) kann man alle drei Isothermen grob als Langmuir-Typ einstufen. Das nichtionische Tensid entspricht einem extremen high-affinity-Typ, während für das anionische Tensid der Kurvenverlauf relativ flach ist. Für die Praxis würde dies bedeuten, daß bei kleinen Gesamttensidkonzentrationen das nichtionische Tensid bevorzugt gebunden wird und auf diese Weise aus der Lösung entfernt werden könnte. Daß das nichtionische Tensid hier stärker gebunden wird als das anionische Tensid, ist verwunderlich, weil Kalkspat ein gewisses Anionenaustauschvermögen besitzt und deshalb das anionische Tensid als austauschfähiges Ion gebunden werden könnte. Es muß aber kein Widerspruch vorliegen, weil hier auch wesentlich die Bindungsfestigkeit der auszutauschenden Anionen mit eingeht.

Aus dem Kurvenverlauf der Isothermen von nichtionischem und anionischem Tensid in Abbildung 80 muß man bei der Adsorption an Kalkspat auf eine Heterogenität der Festkörperoberfläche schließen. Die Isotherme des nicht-ionischen Tensidanteils entspricht wie erwähnt einem extremen high-affinity-Typ, wobei nach einem steilen Anstieg nahezu übergangslos ein Plateaubereich erreicht wird. Obwohl sich dieser Plateauwert bereits bei einer extrem niedrigen Gleichgewichtskonzentration einstellt, wird bei höheren Gleichgewichtskonzentrationen kein zusätzliches nichtionisches Tensid adsorbiert. Der Plateauwert für das nichtionische Tensid ist aber wesentlich niedriger als der Plateauwert für das Gesamtensid. Dies kann nur der Fall sein, wenn es auf der Oberfläche auch zur Adsorption befähigte Stellen gibt, welche das anionische Tensid um ein Mehrfaches fester binden als das nichtionische Tensid. Auf der Festkörperoberfläche muß sich deshalb beim Erreichen des Plateaubereiches ein definiertes Verhältnis der beiden Komponenten einstellen. Praktisch bedeutet dies, daß für beide Komponenten jeweils eine begrenzte Zahl von Haftstellen vorhanden ist, die jeweils nur durch eine Tensidsorte besetzt werden können.

Sehr ähnliche Verhältnisse wurden bei der Adsorption von Arkopal N130 Sulfonat an Dolomit gefunden; die entsprechenden Isothermen sind in Abbildung 81 zusammengefaßt. Auch das Verhältnis der unterschiedlichen Adsorptionspositionen ist bei Kalkspat und Dolomit sehr ähnlich (das Verhältnis der Positionen für die Adsorption von nichtionischem Tensid / anionischem Tensid beträgt im Falle von Kalkspat ca. 1,3, im Falle von Dolomit ca. 1,0).

Die Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 Sulfonat an Kaolinit sind in Abbildung 82 aufgeführt. Die Adsorptionsisotherme des anionischen Tensids läßt sich sehr gut als Isotherme vom Langmuir-Typ beschreiben, der r -Wert beträgt 0,997. Die Isotherme des nichtionischen Tensids entspricht einem extremen high-affinity-Typ, d.h. die Selektivität für das nichtionische Tensid ist sehr ausgeprägt. Vom Prinzip her lassen sich diese Isothermen mit den Ergebnissen an den Carbonaten vergleichen. Die Steilheit der Isotherme für das anionische Tensid ist allerdings flacher. Daher kann es trotz eines Verhältnisses von ca. 1:1 bei den zur Adsorption von nichtionischem und anionischem Tensid befähigten Stellen zu einer resultierenden Gesamtisotherme

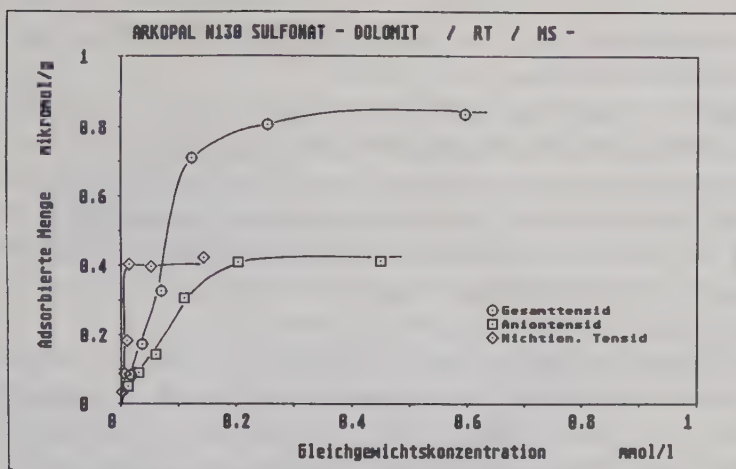


Abb. 81: Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 Sulfonat an Dolomit

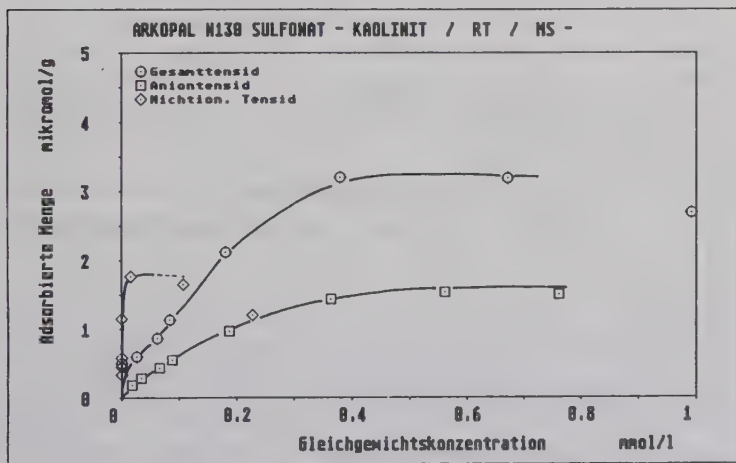


Abb. 82: Adsorptionsisotherme Arkopal N130 Sulfonat an Kaolinit

kommen, bei der zwei Wendepunkte angedeutet sind. Wegen der relativ hohen Fehlergrenzen lassen sich diese Wendepunkte allerdings nicht mit letzter Sicherheit postulieren.

Bei Kaolinit ist bekannt, daß an den Prismenflächen anionische Tenside über eine Anionenaustauschreaktion gebunden werden können. Man sollte daraus folgern, daß anionisches Tensid an den Prismenflächen und nichtionisches Tensid an den Basisflächen gebunden ist. Da dieses Flächenverhältnis im Mineral aber zwischen 1:5 und 1:10 liegt, muß unter dieser Annahme der Platzbedarf von Aniontensid und nichtionischem Tensid sehr unterschiedlich sein.

In der folgenden Abbildung 83 sind die Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 Sulfonat an Anorthit für den nichtionischen und ionischen Produktanteil sowie für den Gesamtensidgehalt zusammengefaßt. Hier ist die mittlere Fehlergrenze bei höheren Konzentrationen allerdings etwas größer als in den vorhergehend beschriebenen Fällen. Prinzipiell liegen auch hier ähnliche Verhältnisse wie bei den Carbonatmineralien vor, allerdings mit dem wesentlichen Unterschied, daß auf der Festkörperoberfläche nur eine sehr kleine

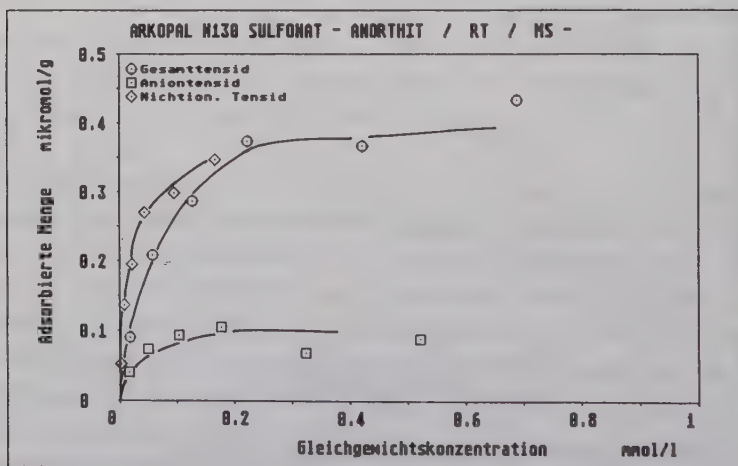


Abb. 83: Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 Sulfonat an Anorthit

Zahl von Plätzen vorhanden ist, auf welchen das Aniontensid adsorbiert werden kann. Das Verhältnis der beiden Tenside bei maximaler Gesamttensid-adsorption beträgt hier ca. 3,3. Die Darstellung der Gesamttensidadsorption als Langmuir-Isotherme ist aber durchaus befriedigend (r-Wert der linearisierten Form: 0,998). Tatsächlich handelt es sich um die Addition von zwei unterschiedlichen Adsorptionsisothermen vom Langmuir-Typ. Die Anfangsteilheit der Isothermen für das nichtionische und anionische Tensid unterscheidet sich hier wesentlich weniger als bei den Carbonaten.

In Tabelle 59 sind die Plateauwerte der Isothermen von Arkopal N130 Sulfonat an den verschiedenen Mineralen für die Gesamttensidadsorption sowie die Adsorption von anionischem Tensid sowie zum Vergleich die Plateauwerte der Isothermen von nichtionischem Arkopal N130 aufgeführt.

Mineral	Arkopal N130 Sulfonat			Arkopal N130
	Gesamttensid $\mu\text{mol/g}$	Sulfonat $\mu\text{mol/g}$	Fläche $\text{\AA}^2/\text{Molekül}$	$\mu\text{mol/g}$
Quarz	0,25	0,08	324	0,45
Anorthit	0,4	0,10	644	0,80
Kalkspat	1,20	0,52	157	0,50
Dolomit	0,84	0,45	150	0,15
Kaolinit	3,5	1,5	198	6,0

Tabelle 59: Plateauwerte der Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 Sulfonat (Gesamttensid und anionisches Tensid) und Arkopal N130

Aus Tabelle 59 ist ersichtlich, daß von den beiden Carbonatmineralen Dolomit und Kalkspat wesentlich mehr Tensid adsorbiert wird als von Quarz und Anorthit. Bei Kaolinit erscheint der Wert noch höher; auf die Oberfläche umgerechnet adsorbiert der Kaolinit ebenfalls weniger als Kalkspat und Dolomit. Diese beiden Minerale nehmen auch eine Sonderstellung hinsichtlich der Sulfonatadsorption ein. Auch dieser Anteil ist wesentlich höher als bei den anderen Mineralen.

Ein Vergleich mit der Adsorption des reinen nichtionischen Tensids in der letzten Spalte weist darauf hin, daß in der Mischung anionisches Tensid / nichtionisches Tensid ein negativer Synergismus auftritt. Mit Ausnahme von Kalkspat und Dolomit ist die Adsorption des nichtionischen Tensids im Plateau immer wesentlich höher als im Tensidgemisch. Bei Quarz, Anorthit und Kaolinit macht es etwa den Faktor 0,5 bezogen auf die Adsorption des reinen nichtionischen Tensids aus. Bei den Carbonaten wird wesentlich mehr Mischensid adsorbiert. Besonders deutlich ist dies beim Dolomit. Dieser experimentelle Befund ist nicht einfach und eindeutig zu erklären.

Besonderheiten ergeben sich bei der genaueren Auswertung der Adsorptionsisothermen an Quarz. Die Besonderheit tritt bei reineren Tensiden mit geringeren Verunreinigungen an nichtionischem Tensid stärker hervor; aus diesem Grund wird diese Besonderheit erst im nächsten Abschnitt näher diskutiert.

2.2. Versuche mit aufgereinigten Alkylphenolpolyglykolethersulfonaten des Arkopal- und Sapogenattyps

Die Messungen wurden mit speziell aufgereinigten anionischen Tensiden (basierend auf Arkopal N130 Sulfonat, Arkopal N090 Sulfonat und Sapogenat T180 Sulfonat) durchgeführt, die in geringer Menge von der Firma Hoechst AG zur Verfügung gestellt wurden. Diese Tenside enthalten nur noch zu ca. 5% das entsprechende nichtionische Tensid (siehe Abbildung 66 auf Seite 208). Für die Auswertung der Messungen wird von einem Wirkstoffgehalt der Tenside von 100% und den theoretisch berechneten Molekulargewichten (d.h. von der gleichen Molgewichtsverteilung wie in den als Ausgangsmaterialien verwendeten nichtionischen Tensiden) ausgegangen. Die Bestimmung des Tensidgehaltes in der Gleichgewichtslösung erfolgte in sämtlichen Fällen UV-spektroskopisch.

Für Anorthit sind die Adsorptionsisothermen von technischem Arkopal N130 Sulfonat (Gesamttensid und Aniontensid) sowie von aufgereinigtem Arkopal N130 Sulfonat (Tensidgehalt bestimmt durch UV-Spektroskopie) in Abbildung 84 aufgetragen. Die Isotherme des aufgereinigten Aniontensids liegt zwischen den Isothermen von Gesamttensid und anionischem Tensid des technischen Produkts, bezogen auf den Wirkstoffgehalt an anionischem Tensid wird also vom gereinigten Produkt mehr, bezogen auf den gesamten Tensidgehalt dagegen weniger adsorbiert.

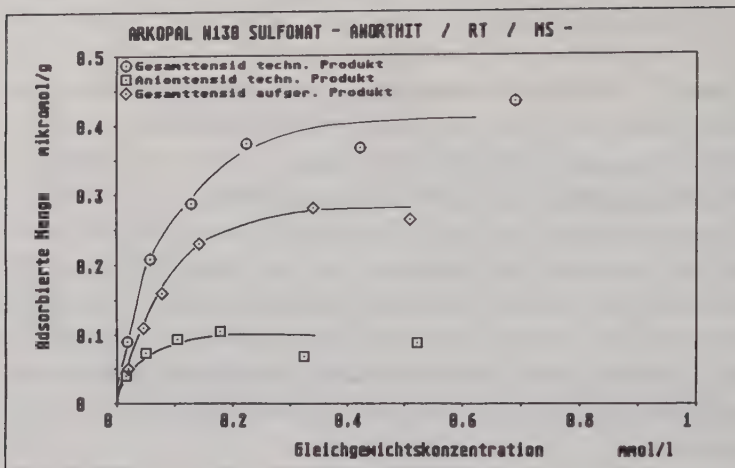


Abb. 84: Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 Sulfonat (Gesamt tensid: Kreise, anionisches Tensid: Quadrate) sowie von aufgereinigtem Arkopal N130 Sulfonat (Rauten) an Anorthit

Dieses Ergebnis läßt sich nicht einfach deuten. Wie bereits ausgeführt, stellt im ungereinigten technischen Produkt der nicht sulfonierete Anteil einen starken Konkurrenten für das Anion tensid dar und blockiert einen erheblichen Teil der Oberfläche derart, daß dort kein Sulfonat mehr adsorbiert werden kann. Daneben muß aber der nichtionische Tensidanteil auch Plätze besetzen, welche selbst in Abwesenheit des nichtionischen Anteils nicht von Sulfonat eingenommen werden können. Man könnte in gewisser Weise auch einen negativen Synergismus diskutieren, der für das Anion tensid nur bei den ungereinigten Produkten zum Tragen kommen kann. Weitergehende Spekulationen dazu erscheinen aufgrund des vorliegenden experimentellen Materials aber wenig angebracht, denn man muß berücksichtigen, daß bei der aufwendigen Reinigungsprozedur auch eine Fraktionierung nach EO-Zahlen und damit nach Molekülgröße und Wechselwirkungsmöglichkeiten statt-

gefunden haben kann. Einen Hinweis auf die Bedeutung solcher Fraktionierungen erhält man aus den Ergebnissen, die in der folgenden Abbildung 85 zusammengefaßt sind.

In dieser Abbildung 85 sind die Adsorptionsisothermen von aufgereinigtem Arkopal N130 Sulfonat sowie aufgereinigtem Arkopal N090 Sulfonat an Anorthit aufgetragen; der Plateauwert der Isothermen des Tensids mit der kleineren EO-Zahl liegt um den Faktor 1,7 über dem Plateauwert des aufgereinigten Arkopal N130 Sulfonats.

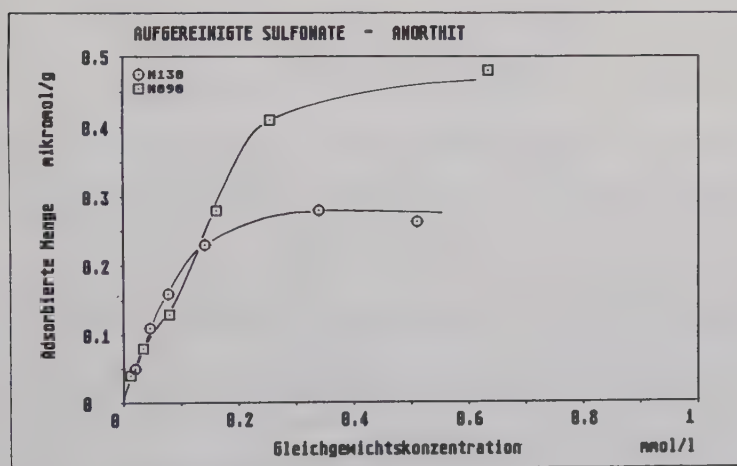
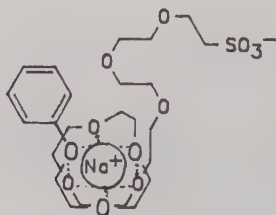


Abb. 85: Adsorptionsisothermen von aufgereinigtem Arkopal N130 Sulfonat (Kreise) und aufgereinigtem Arkopal N090 Sulfonat (Quadrate) an Anorthit

Der große Unterschied zwischen den Plateauwerten der beiden Sulfonate ist verwunderlich, weil die Verkürzung des Glykoletheranteils um im Mittel vier EO-Gruppen die Hydrophilie des Sulfonats nicht entscheidend beeinflussen sollte. Die Sulfonatgruppe mit den Natrium-Gegenionen muß in beiden

Fällen den überwiegenden Beitrag zum hydrophilen Anteil des HLB-Wertes liefern.

Ein sehr spekulativer Deutungsversuch kann auf die unterschiedlichen Komplexbildungseigenschaften zurückgreifen. Beim Präparat N090 könnten die Komplexbildungseigenschaften für Natriumionen günstiger sein als beim Präparat N130. In diesem Falle könnte das kürzerkettige Präparat im Gleichgewicht teilweise als Betainmolekül aufgefaßt werden entsprechend dem Schema:



Das betainische Tensid könnte stärker adsorbiert werden als das anionische Tensid, so daß sich hier das System anionisches Tensid / betainische Tensidmoleküle mehr dem System Aniontensid / nichtionisches Tensid annähert. Ob ein solcher Effekt nennenswerte Beiträge liefern kann, könnte experimentell möglicherweise durch vergleichende Messungen mit den entsprechenden Kalium-, Magnesium- und Bariumsalzen dieser Arkopalsulfonate erhalten werden. Die Gewinnung ausreichend großer Mengen der aufgereinigten Produkte ist allerdings sehr aufwendig.

Bei der Adsorption an Kalifeldspat liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei Kalkfeldspat (Anorthit); auch die Absolutbeträge liegen sehr ähnlich. Dies spricht etwas gegen einen sehr starken Einfluß der Gegenkationen, weil im Falle des Anorthit auch ein Kationenaustausch Natrium gegen Calcium, im Falle des Kalifeldspats Natrium gegen Kalium an den äußeren Oberflächen erfolgen kann. In Abbildung 86 sind die Adsorptionsisothermen von aufgereinigtem Arkopal N090 Sulfonat und Arkopal N130 Sulfonat an Kalifeldspat aufgeführt. Die Anfangsteilheit der beiden Isothermen ist wiederum nahezu identisch.

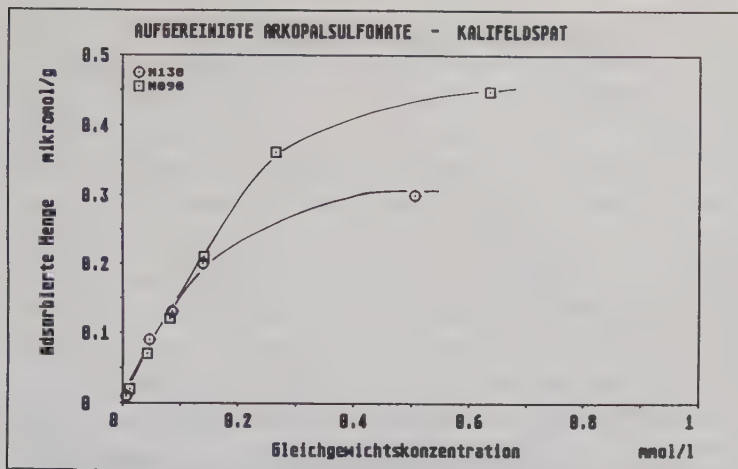


Abb. 86: Adsorptionsisothermen von aufgereinigtem Arkopal N130 Sulfonat (Kreise) und aufgereinigtem Arkopal N090 Sulfonat (Quadrate) an Kalifeldspat

Eine annähernd gleiche Anfangsteilheit wird auch bei der Adsorption an Kaolinit beobachtet. In diesem Falle sind allerdings die Plateauwerte der Adsorptionsisothermen der aufgereinigten Produkte mit einer mittleren Kettenlänge von 9 und 13 EO-Einheiten im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Auffallend ist hier auch, daß, verglichen mit den Werten für das technische Produkt (bezogen auf Gesamttensid) von den gereinigten Präparaten ca. die doppelte Menge adsorbiert wird. Der Effekt ist hier also genau entgegengesetzt zu den Beobachtungen an den Mineralen Quarz und Anorthit. Eine zwanglose Deutung liegt hierfür noch nicht vor. Die Adsorptionsisothermen der beiden aufgereinigten Arkopalsulfonate an Kaolinit sind in Abbildung 87 dargestellt.

Die Adsorptionsisothermen der aufgereinigten Arkopalsulfonate an Montmorillonit sind in Abbildung 88 zusammengefaßt. Die Anfangsteilheit der Isothermen ist wie in den oben besprochenen Fällen nahezu identisch. Im Gegensatz zu

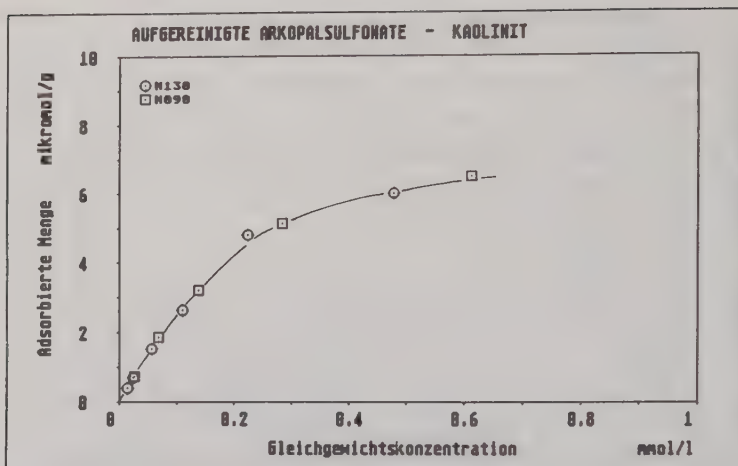


Abb. 87: Adsorptionsisothermen von aufgereinigtem Arkopal N130 Sulfonat (Kreise) und aufgereinigtem Arkopal N090 Sulfonat (Quadrate) an Kaolinit

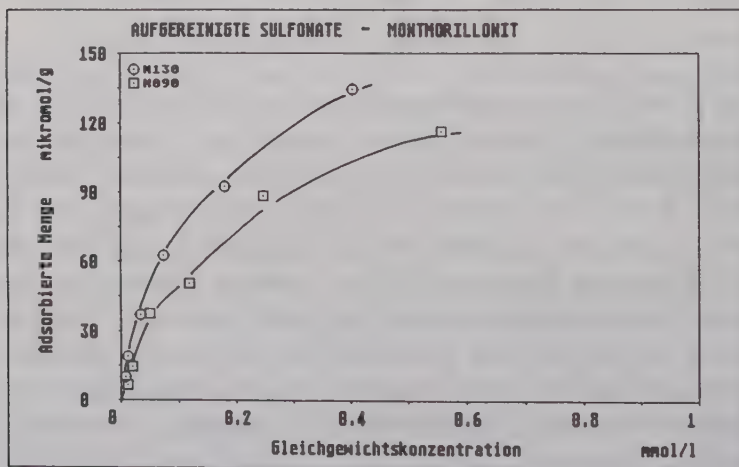


Abb. 88: Adsorptionsisothermen von aufgereinigtem Arkopal N130 Sulfonat (Kreise) und aufgereinigtem Arkopal N090 Sulfonat (Quadrate) an Montmorillonit

den Isothermen an Anorthit und Kalifeldspat wird von dem Produkt mit der größeren EO-Zahl an Montmorillonit mehr adsorbiert als von dem Produkt mit der niedrigeren EO-Zahl. Die Wechselwirkung der Schichtsilicatoberfläche mit dem hydrophileren Tensid mit 13 EO-Einheiten könnte ausgeprägter sein als die Wechselwirkung mit dem kürzerkettigen Produkt.

Wie bereits erwähnt, treten bei der Adsorption der aufgereinigten Sulfonate an Quarz Besonderheiten auf. In Abbildung 89 sind die Isothermen von aufgereinigtem Arkopal N090 Sulfonat und aufgereinigtem Arkopal N130 Sulfonat an Quarz zusammengefaßt. Beide Isothermen scheinen ein Maximum zu durchlaufen. Ein solches Maximum ist unerwartet und man könnte an Meßfehler denken. Tatsächlich könnte im Falle des Tensids mit einer mittleren Kettenlänge von ca. 13 Ethylenoxideinheiten die verglichen mit den übrigen Werten niedrigere adsorbierte Menge bei der höchsten Gleichgewichtskonzentration durch die auftretenden Fehler bei der quantitativen Bestimmung der Tensidkonzentration gedeutet werden; beim Tensid Arkopal N090 Sulfonat liegt die Abweichung des Wertes bei der höchsten Gleich-

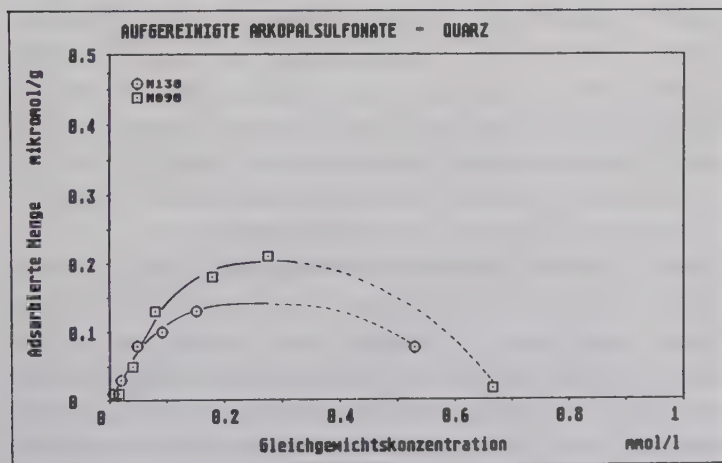


Abb. 89: Adsorptionsisothermen von aufgereinigtem Arkopal N130 Sulfonat (Kreise) und aufgereinigtem Arkopal N090 Sulfonat (Quadrate) an Quarz

gewichtskonzentration von den Werten bei den nächstniedrigeren Konzentrationen sicher außerhalb der experimentellen Fehlergrenze, d.h. das Maximum ist reell.

Bei der Deutung des auftretenden Kurvenverlaufs muß die Reinheit der verwendeten Tenside näher betrachtet werden. Die aufgereinigten Sulfonate sind durch Ionenaustauschchromatographie weitgehend von den nichtionischen Ausgangstensiden befreit, enthalten aber wie erwähnt nach den durchgeführten HPLC-Untersuchungen (siehe Seite 205) noch zu ca. 5-6% diese nichtionischen Anteile. Es ist anzunehmen, daß in diesem Fall vor allem noch nichtionische Alkylphenolpolyglykolether mit relativ großen mittleren Kettenlängen in der Mischung enthalten sind. Hydrophilere Anteile mit hohen EO-Zahlen werden bei chromatographischen Trennungsmethoden von Polyglykoletherderivaten häufig sehr hartnäckig verschleppt. Neben den bisher beschriebenen Anteilen sind noch Polyglykolether sowie deren Sulfonate in geringen Anteilen im Produkt enthalten.

Selbstverständlich kann das Maximum nicht bedeuten, daß bei den höheren Gleichgewichtskonzentrationen insgesamt weniger adsorbiert wird als bei einer etwas niedrigeren Gleichgewichtskonzentration. Man muß daher für diesen Fall die Konkurrenz einer in geringen Mengen vorhandenen Beimengung diskutieren, die durch das Analysenverfahren nicht erfaßt wird. Als Detektionsmethode für das analytische Verfahren wurde die UV-Absorption des aromatischen Systems verwendet. Dabei wird das Anionensid und die nichtionischen Alkylphenolpolyglykolether gleichermaßen erfaßt. Es sollte sich daher um eine Komponente ohne aromatische Anteile handeln, möglicherweise um Polyethylenglykole oder Polyethylenglykolsulfonate.

In einem solchen Fall muß sich für die aromatenhaltigen Tenside ein Maximum ergeben, wenn die kritische Beimengung einen extremen high-affinity-Adsorptionstyp ergibt, dessen Plateauwert nahezu identisch ist mit der maximalen Adsorptionskapazität. Diese Komponente wird dann jeweils annähernd quantitativ aus der angebotenen Lösung entfernt. Da ihr Anteil in der Lösung aber sehr niedrig ist, kann sie den Plateauwert erst bei einer sehr hohen Gesamtkonzentration erreichen. Bei niedrigeren Gesamtkonzentrationen werden die Plätze, die von der besonders fest gebundenen Komponente nicht besetzt werden können, weil die Lösung nicht ausreichend davon

enthält, durch das andere Tensid belegt. Bei höheren Angeboten können dann solche Moleküle durch die störende Komponente verdrängt werden, so daß die adsorbierte Menge scheinbar abnimmt. In der Abbildung 90 wurde versucht, dies anhand einer schematischen Darstellung von Adsorptionsisothermen zu erläutern. Dabei ist in der Kurve I die gesamte adsorbierte Menge über der jeweiligen Anfangskonzentration aufgetragen. Die Kurve II stellt die gleiche Isotherme für die störende Komponente dar, welche durch die UV-Detektion analytisch nicht erfaßt wird. Die analytisch erfaßbare Menge ergibt sich dann als Differenz der Kurven I und II, sie zeigt ein ausgeprägtes Maximum.

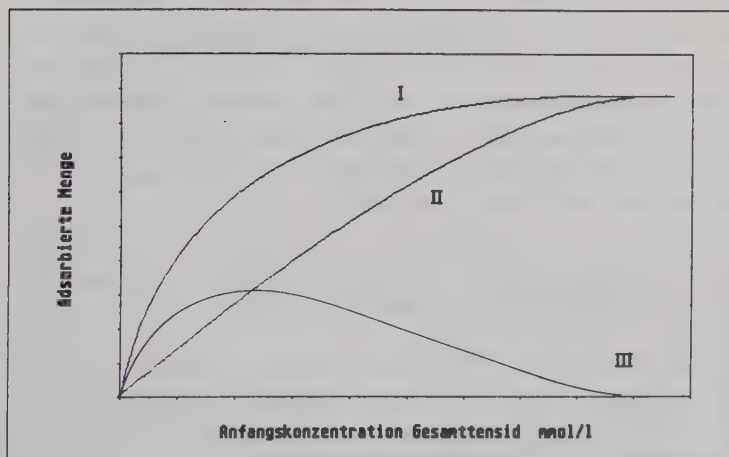


Abb. 90: Schematische Darstellung der Kurvenverläufe von Adsorptionsisothermen bei Annahme einer homogenen Oberfläche und zweier Komponenten mit unterschiedlicher Adsorptionsenthalpie

Eine analytische Auftrennung und Erfassung dieser störenden Komponente aus den technischen Produkten hätte einen immensen Zeitaufwand bedeutet. Daher konnte eine solche Untersuchung im Rahmen der Doktorarbeit nicht ausgeführt werden.

Ein Hinweis auf die Richtigkeit dieser Überlegung ergibt sich aber aus der Untersuchung der Adsorption von reinem Natriumdodecylsulfat. Es ist bekannt, daß Natriumdodecylsulfat auch in hochgereinigtem Zustand in Lösung eine geringfügige Hydrolyse erleidet. Die Hydrolyse kommt allerdings bei einem geringen Hydrolysegrad weitgehend zum Stillstand. Praktisch enthalten daher alle Natriumdodecylsulfatlösungen auch eine sehr geringe Menge Dodecanol. Bestimmt man in einem solchen System die Adsorption an Quarz mit einer analytischen Methode, bei der nur das Anionensid, nicht aber der Alkohol erfaßt wird (z.B. durch die beschriebene Zweiphasentitration), so muß sich die Konkurrenzadsorption des Dodecanols deutlich zeigen. Als ausgeprägtes Cotensid wird Dodecanol praktisch quantitativ gebunden. Die in der Abbildung 91 dargestellte Adsorptionsisotherme muß deshalb auch hier ein ausgeprägtes Maximum zeigen. Ob dabei die Quarzoberfläche die Einstellung des Hydrolysegleichgewichts katalytisch beschleunigt, läßt sich nicht sicher ausschließen.

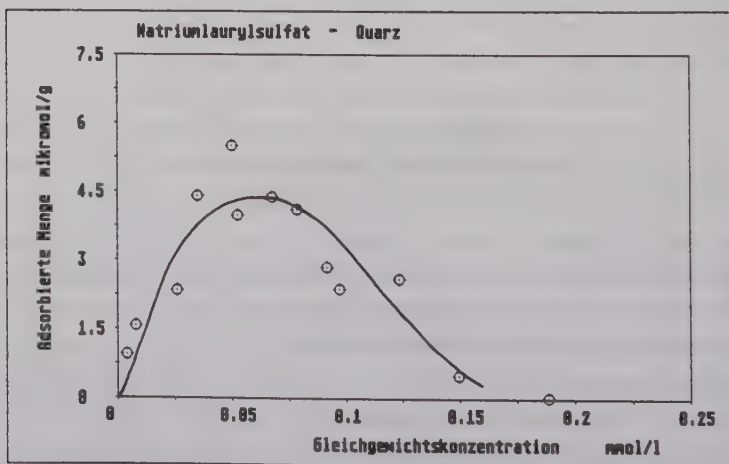


Abb. 91: Adsorptionsisotherme von Natriumdodecylsulfat an Quarz

Bei den Versuchen mit aufgereinigten Sulfonaten der Sapogenat-Reihe liegen wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge nur wenige Werte vor. Bei Montmorillonit wird eine einfache Adsorptionsisotherme erhalten. Die Anfangsteilheit ist wesentlich größer als bei den untersuchten aufgereinigten Arkopalsulfonaten, der Maximalwert liegt allerdings deutlich niedriger. Auch für Kaolinit bleibt die maximal adsorbierte Menge wesentlich niedriger. Eine zwanglose Deutung ist beim derzeitigen Stand aber noch nicht möglich. In den Abbildungen 92 und 93 sind die Adsorptionsisothermen von aufgereinigtem Sapogenat T180 Sulfonat an den beschriebenen Mineralen sowie die entsprechenden Adsorptionsisothermen von aufgereinigtem Arkopal N130 Sulfonat dargestellt.

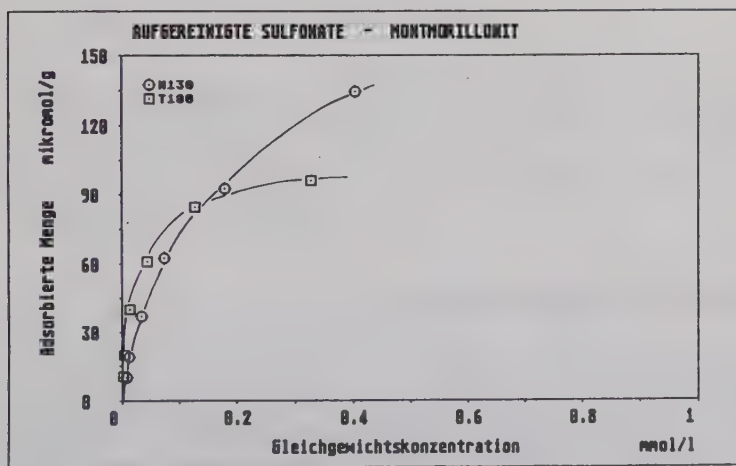


Abb. 92: Adsorptionsisotherme von aufgereinigtem Sapogenat T180 Sulfonat (Quadrate) und aufgereinigtem Arkopal N130 Sulfonat (Kreise) an Montmorillonit

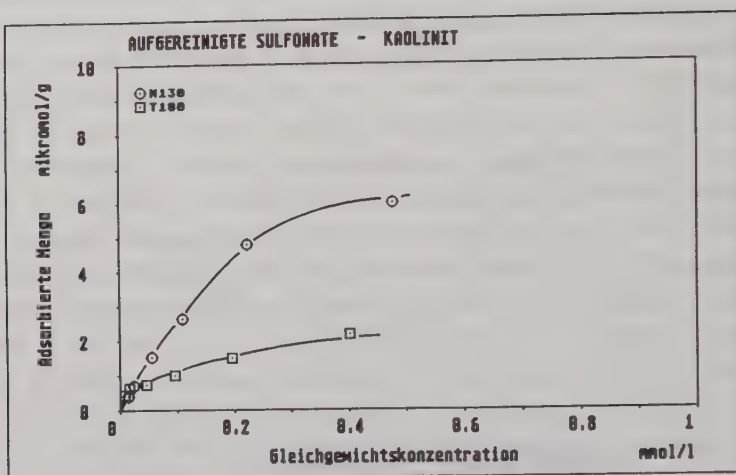


Abb. 93: Adsorptionsisotherme von aufgereinigtem Sapogenat T180 Sulfonat (Quadrate) und aufgereinigtem Arkopal N130 Sulfonat (Kreise) an Kaolinit

2.3. Adsorption aus Modellsalzlösungen

Bei den Experimenten in Modellsalzlösungen ergeben sich zusätzliche experimentelle Schwierigkeiten. Für die analytische Erfassung liefert nur noch die UV-Absorption brauchbare Werte. Bei der Zweiphasentitration tritt anstelle eines scharfen Umschlags ein breites Umschlagsintervall auf. Innerhalb der Meßreihen mit Elektrolyt nimmt die Meßgenauigkeit mit steigendem Elektrolytgehalt deutlich ab.

Die Ergebnisse der Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 Sulfonat an Quarz sind in Abbildung 94 zusammengefaßt. Mit steigender Elektrolytkonzentration nimmt die adsorbierte Menge stark zu. Besonders auffällig ist, daß sich die Anfangsteilheit mit steigendem Elektrolytgehalt stark erhöht.

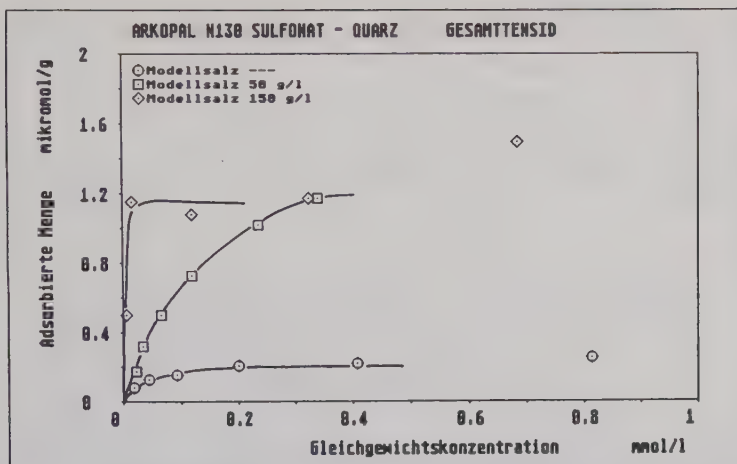


Abb. 94: Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 Sulfonat an Quarz bei Raumtemperatur in bidestilliertem Wasser (Kreise), Modellsalzlösung 50 g/l (Quadrate) und 150 g/l (Rauten)

Anorthit verhält sich bei Erhöhung der Elektrolytkonzentration an Modellsalz ähnlich wie Quarz. Ein deutlicher Unterschied tritt allerdings auf: Bei Quarz unterscheiden sich die Experimente mit 50 und 150 g/l Modellsalz nur wenig, beim Anorthit ist der Unterschied zwischen diesen beiden Konzentrationen dagegen beachtlich. Dies könnte unter Umständen damit zusammenhängen, daß beim Feldspat die wirksame Oberflächenladung und damit das Oberflächenpotential größer ist als beim Quarz.

Bei der Adsorption von Arkopal N130 Sulfonat an Kalkspat verlaufen die Isothermen mit zunehmender Elektrolytkonzentration ebenfalls deutlich steiler, beim Plateauwert der Isothermen ist praktisch kein Elektrolyteinfluß erkennbar.

In den Abbildungen 95 und 96 sind die Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 Sulfonat an den Mineralen Anorthit und Kalkspat für verschiedene Modellsalzkonzentrationen abgebildet.

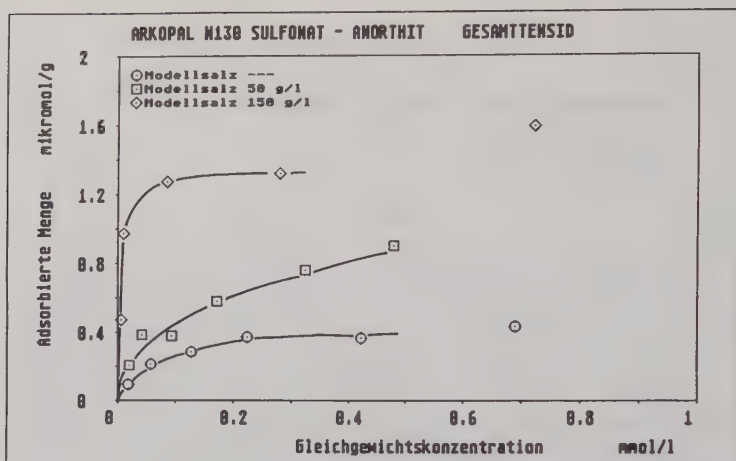


Abb. 95: Adsorptionsisotherme von Arkopal N130 Sulfonat an Anorthit bei Raumtemperatur in bidestilliertem Wasser (Kreise), Modellsalzlösung 50 g/l (Quadrate) und 150 g/l (Rauten)

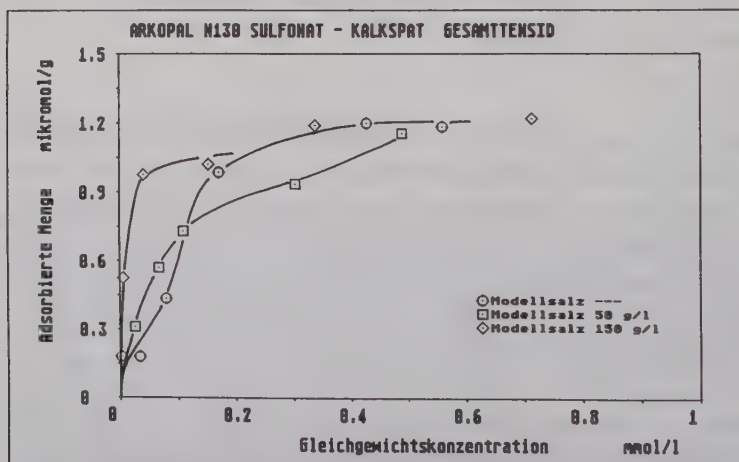


Abb. 96: Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 Sulfonat an Kalkspat bei Raumtemperatur in bidestilliertem Wasser (Kreise), Modellsalzlösung 50 g/l (Quadrate) und 150 g/l (Rauten)

2.4. Adsorption bei 62 und 90 Grad Celsius

Auch in der Temperaturabhängigkeit unterscheiden sich die verschiedenen Minerale bei der Adsorption von Arkopal N130 Sulfonat sehr stark. Im Falle von Anorthit liegt der Temperatureinfluß zwischen Raumtemperatur und 90 Grad Celsius bis zu relativ hohen Gleichgewichtskonzentrationen im Bereich der experimentellen Schwankungsbreite. Die Adsorptionsisothermen an Anorthit sind in Abbildung 97 zusammengefaßt.

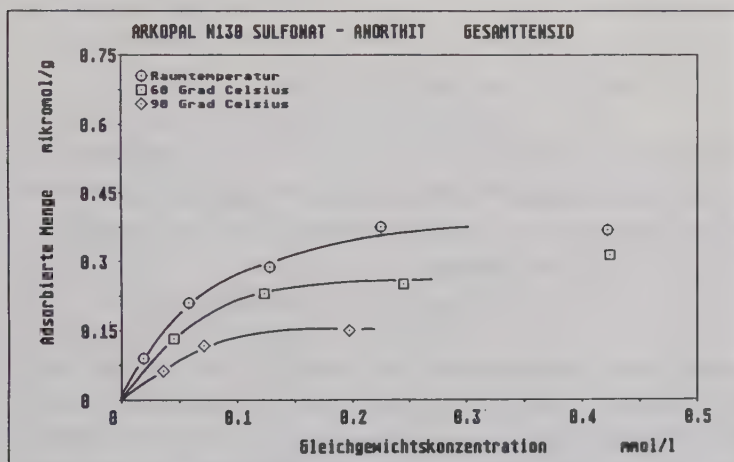


Abb. 97: Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 Sulfonat an Anorthit bei Raumtemperatur (Kreise), 62 Grad Celsius (Quadrat) und 90 Grad Celsius (Rauten)

Für Kaolinit ist die Anfangsteilheit der Isothermen von der Temperatur weitgehend unabhängig, der Plateauwert liegt dagegen bei 90 Grad Celsius am niedrigsten und bei Raumtemperatur am höchsten. Die Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 Sulfonat an Kaolinit in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abbildung 98 zusammengefaßt.

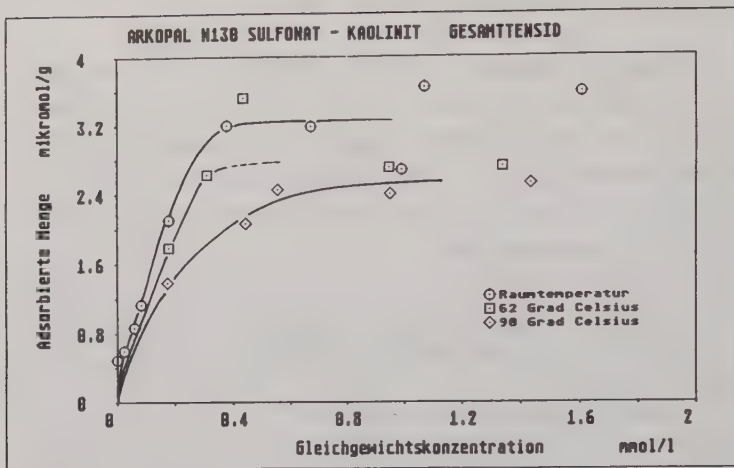


Abb. 98: Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 Sulfonat an Kaolinit bei Raumtemperatur (Kreise), 62 Grad Celsius (Quadrate) und 90 Grad Celsius (Rauten), Werte bezogen auf Gesamtensid

Beim Kalkspat ist die Anfangsteilheit der Isothermen wiederum von der Temperatur unabhängig; auch im Plateauwert tritt kein großer Unterschied auf. Die experimentellen Fehlergrenzen sind allerdings bei 90 Grad Celsius relativ groß, so daß es fraglich ist, ob die Werte bei den höchsten Gleichgewichtskonzentrationen noch bewertet werden können. Die Isothermen sind in Abbildung 99 zusammengefaßt.

Ein außergewöhnliches Adsorptionsverhalten bei Temperaturerhöhung zeigt wiederum das Mineral Dolomit. In Abb. 100 sind die Isothermen von Arkopal N130 Sulfonat an Dolomit dargestellt.

Temperaturerhöhung bewirkt bei der Adsorption von Arkopal N130 Sulfonat an Dolomit sowohl eine Erhöhung des Plateauwerts als auch einen deutlich steileren Anfangsverlauf der Isothermen. Offensichtlich tritt mit steigender Temperatur eine ausgeprägtere Wechselwirkung Tensid-Festkörperoberfläche auf; eine analoge Temperaturabhängigkeit der Adsorption wurde auch bei der Adsorption des nichtionischen Arkopal N130 festgestellt.

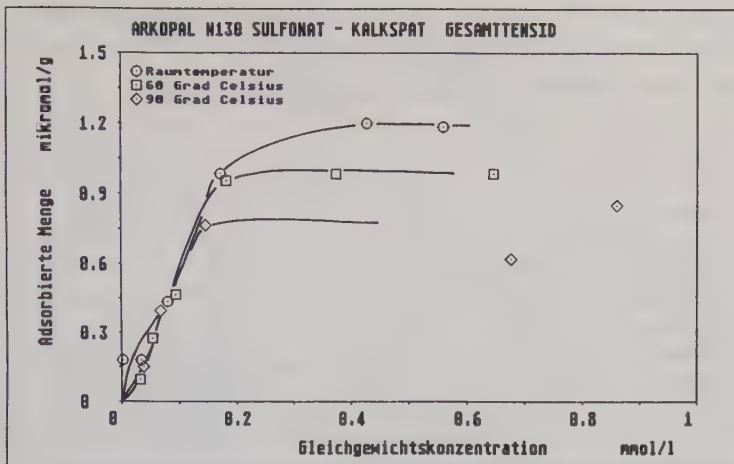


Abb. 99: Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 Sulfonat an Kalkspat bei Raumtemperatur (Kreise), 62 Grad Celsius (Quadrate) und 90 Grad Celsius (Rauten); Werte bezogen auf Gesamttennsid

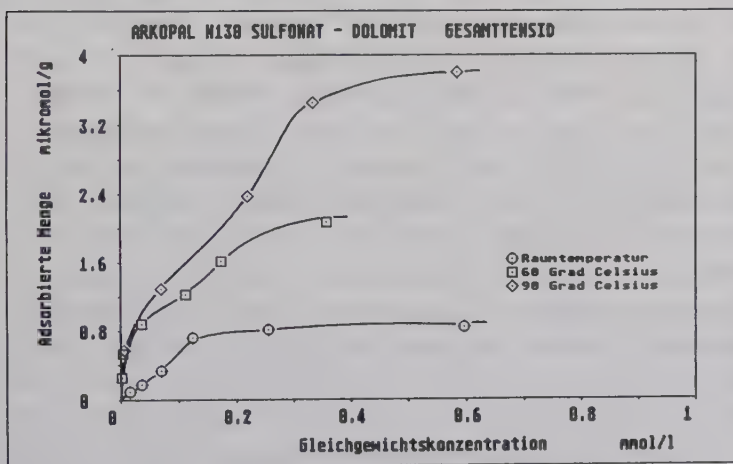


Abb. 100: Adsorptionsisotherme von Arkopal N130 Sulfonat an Dolomit bei Raumtemperatur (Kreise), 62 Grad Celsius (Quadrate) und 90 Grad Celsius (Rauten)

In Tabelle 60 sind die Plateauwerte der Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 Sulfonat an den verschiedenen Mineralen für RT, 62 und 90 Grad Celsius noch einmal aufgeführt (bezogen auf Gesamttensid).

Mineral	RT	62	90 Grad Celsius
Quarz	0,25	0,5	
Anorthit	0,4	0,35	0,6
Kalkspat	1,20	1,0	1,0
Dolomit	0,84	2,2	ca. 4
Kaolinit	3,5	2,75	2,5

Tab. 60: Plateauwerte der Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 Sulfonat an den verschiedenen Mineralen in Abhängigkeit von der Temperatur

In Abb. 101 ist die Abhängigkeit der maximal adsorbierten Menge an Arkopal N130 Sulfonat (Gesamttensid) von der Temperatur aufgetragen. Die Abbildung zeigt auf einen Blick das unterschiedliche Adsorptionsverhalten von Arkopal N130 Sulfonat an den verschiedenen Mineralen. Bei Anorthit, Quarz und Kalkspat wird nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit beobachtet, sie läßt sich in erster Näherung vernachlässigen. Bei Kaolinit sinkt die maximal adsorbierbare Menge mit steigender Temperatur, bei Dolomit dagegen steigt sie bis zum vierfachen Wert gegenüber Raumtemperatur an.

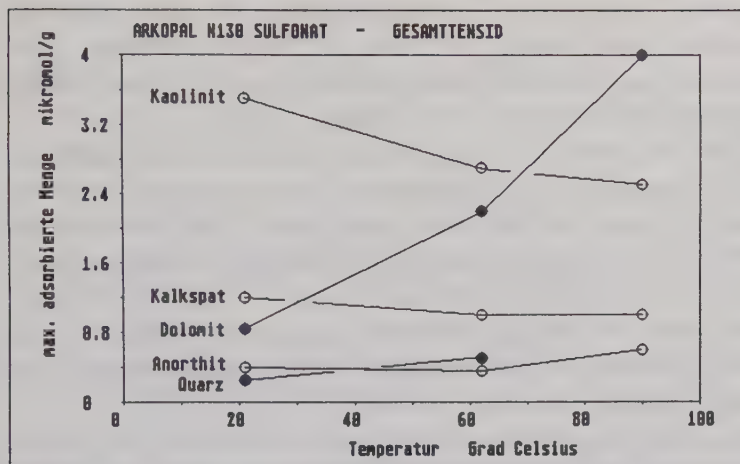


Abb. 101: Abhängigkeit der Plateauwerte der Adsorptionsisothermen von Arkopal N130 Sulfonat von der Temperatur

3.5. Adsorption von nicht aufgereinigten Tributylphenolpolyglykolethersulfonaten

Die Messungen hierzu wurden mit Sapogenat T150 Sulfonat durchgeführt. Die Sapogenate sind allerdings erheblich weniger gut charakterisiert als die entsprechenden Arkopale, auch ist die Anzahl der möglichen Komponenten in diesen Tensiden wesentlich größer (Addukte an Mono-, Di-, Tributylphenol, Phenol). HPLC-Untersuchungen ergaben für das Tensid Sapogenat T150 Sulfonat einen Sulfonierungsgrad von 41%, dies steht im Widerspruch zu den Herstellerangaben (Wirkstoffgehalt 21,4%, Feststoffgehalt 39,8%, Wirkstoff bezogen auf Sulfonat ermittelt durch Zweiphasentitration), aus denen sich bereits unter der Annahme, daß der Feststoffgehalt sich nur aus

anionischem und nichtionischem Tributylphenolpolyglykoetheraddukt zusammensetzt, ein Sulfonierungsgrad von ca. 52% errechnet. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die bevorzugte Sulfonierung von nicht UV-aktiven Komponenten dieses Systems, d.h. bevorzugt von Polyglykolethern sein; diese Komponenten würden möglicherweise zum Teil von der Titration erfaßt, sind aber bei der HPLC-Analyse nicht sichtbar.

Isothermen mit Sapogenat T150 Sulfonat ergaben laut Zweiphasentitration Sättigungswerte für die Adsorption von anionischem Tensid an Kalkspat und Quarz von 0.15 bzw. 0.025 $\mu\text{mol/g}$. Diese Werte liegen deutlich unter den entsprechenden Werten für Arkopal N130 Sulfonat (Kalkspat 0.52, Quarz 0.08 $\mu\text{mol/g}$). Ob dies ebenfalls für einen höheren Gehalt an nicht sulfoniertem Alkylphenoletheraddukt, das an der Festkörperoberfläche bevorzugt adsorbiert und angereichert werden könnte, spricht, kann hier nicht befriedigend beantwortet werden.

Allgemein drängt sich die Vorstellung auf, daß die Adsorption der weniger regelmäßig gebauten Sulfonate vom Sapogenat-Typ geringer ist als die Adsorption der Sulfonate vom Arkopal-Typ. Geht man von der Annahme aus, daß im Bereich des Plateaus einer Adsorptionsisotherme auch Wechselwirkungen der hydrophoben Reste untereinander zur Bindung an die Oberfläche beitragen, ist ein solches Ergebnis zu erwarten, weil die Zahl der Isomeren und die Packungsmöglichkeiten mit Isobutylresten sehr viel ungünstiger sind als mit weniger sperrig gebauten hydrophoben Resten.

E. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Heusch, "Disperse Systems and Dispersants" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim mbH 1987, Band A8, S. 577
- [2] I.E. Dzyaloshinskii, E.M. Lifshitz, L.P. Pitaevskii, Advan. Phys. 10, 165 (1959)
- [3] V.A. Parsegian in "Physical Chemistry: Enriching Topics from Colloid and Surface Science" (Hrsg. H. van Olphen, K.J. Mysels), Chap. 4, Theorex, La Jolla, 1975
- [4] H. Sonntag, "Lehrbuch der Kolloidwissenschaft", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 1977
- [5] E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier Amsterdam, 1948
- [6] G. Lagaly, "Colloids" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage 1987, Band A7, S. 341
- [7] T. Sato, R. Ruch, "Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption", Surfactant Science Series Vol. 9, Marcel Dekker Inc., New York, 1980
- [8] B. Vincent, S.G. Whittington, "Polymers at Interfaces and in Disperse Systems", Surface and Colloid Science Vol. 12, Plenum Press, New York, 1982
- [9] D.H. Napper, "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions", Academic Press Inc., London, 1983
- [10] G. Lagaly, "Stabilität kolloidaler Dispersionen", Skriptum zum GdCH-Fortbildungskurs "Kolloidchemie", 1. Auflage, 1984
- [11] A. Takahashi, M. Kawaguchi, Adv. Polym. Sci. 46, 1 (1982)
- [12] D.H. Napper, Sci. Progr. Oxf. 55, 91 (1967)
- [13] D.H. Napper, J. Coll. Interf. Sci. 58, 390 (1977)

- [14] J.P. Flory, "Principles in Polymer Chemistry", Cornell University Press, 1953
- [15] E. Gruber, "Polymerchemie", UTB Nr. 902, Stuttgart 1980
- [16] A. Weiß, GdCH-Fortbildungskurs "Kolloidchemie", gehalten in den Jahren 1983 bis 1987
- [17] Dissertation U. Scholz, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1986
- [18] R.E. Grim, "Clay Mineralogy", McGraw-Hill, 1968
- [19] A. Weiß in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Urban und Schwarzenberg, 3. Auflage, 1966, Bd. 17, S. 583
- [20] G. Lagaly, R. Fahn in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 23, S. 311
- [21] H.H. Murray in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, 1987, Vol. A7, S. 109
- [22] A. Weiß, Z. anorg. allg. Ch., 297, 232 (1958), 297, 257 (1958), 299, 92 (1959)
- [23] A. Weiß, A. Mehler, G. Koch, U. Hoffmann, Z. anorg. allg. Ch., 284, 247 (1956)
- [24] O.P. Mehra, M.L. Jackson, Clays Clay Mineral, 7. Natl. Conf. Washington 1958, 317 (1960)
- [25] Diplomarbeit W. Kraus, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1984
- [26] Dissertation Kun-Chul Shin, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1981
- [27] P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 62, 1561 (1940)
- [28] N. Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Ethylenoxidaddukte", Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1976
- [29] N.G. Gaylord, "Polyethers", in High Polymers, Vol. 13, Wiley-Interscience, New York, 1963
- [30] Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 3rd ed., 151 (1982)

- [31] M.J. Schick, "Nonionic Surfactants", Marcel Dekker Inc., New York, 1967
- [32] H. Bueren, H. Großmann, "Grenzflächenaktive Substanzen", Verlag Chemie, Weinheim, 1976
- [33] Henkel, "Waschmittelchemie", Hüthig Verlag, Heidelberg, 1976
- [34] Herstellerangaben, BASF, Ludwigshafen
- [35] Diplomarbeit A. Tsipouri, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 1985
- [36] Dissertation A. Beck, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 1988
- [37] Dissertation H. Stange, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 1973
- [38] G. Lagaly, H. Stange, M. Taramasso, A. Weiß, *Isr. J. Chem.* 8, 399 (1970)
- [39] K. Bürger, *Z. anal. Ch.*, 196, 259 (1963)
- [40] R. Neu, *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 10, 823 (1957)
- [41] "Komplexometrische Titrationsen mit Titriplex", E. Merck, Darmstadt, S. 87
- [42] T. Uno, K. Miyajima, *Chem. Pharm. Bull.* 11, 75 (1963), 11, 80 (1963)
- [43] K. Bürger, *Z. anal. Ch.* 196, 251 (1963)
- [44] K. Bürger, *Z. anal. Ch.* 199, 434 (1964)
- [45] R.J. Levins, R.M. Ikeda, *Anal. Chem.* 37, 671 (1965)
- [46] T.M. Doscher, G.E. Myers, D.C. Atkins, *J. Coll. Interf. Sci.* 6, 223 (1951)
- [47] R.D. Lundberg, F.E. Bailey, R.W. Callard, *J. Polym. Sci. Part A-1*, 4, 1563 (1966)
- [48] D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, *Polymer*, 14, 589 (1973)
- [49] E.A. Boucher, P.M. Hines, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 14, 2241 (1976)

- [50] S. Yanagida, K. Takahashi, M. Okahara, Bull. Chem. Soc. Jap. 50, 1294 (1977), 51, 1294 (1978), 51, 3111 (1978)
- [51] P.G. Delduca, A.M.Y. Jaber, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 187 (1978)
- [52] L. Toke, G.T. Szabo, K. Aranyosi, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 100, 257 (1979)
- [53] D.B. James, R.E. Wetton, D.S. Brown, Polymer, 20, 187 (1979)
- [54] I.M. Panayotov, D.K. Dimov, Ch. B. Tsvetanov, V.V. Stepanov, S.S. Skorokhodov, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 18, 3059 (1980)
- [55] J.M. Parker, P.V. Wright, C.C. Lee, Polymer, 22, 1305 (1981)
- [56] B.L. Papke, M.A. Ratner, D.F. Shriver, J. Phys. Chem. Solids, 42, 493 (1981)
- [57] C.C. Lee, P.V. Wright, Polymer, 23, 681 (1982)
- [58] D.R. Payne, P.V. Wright, Polymer, 23, 690 (1982)
- [59] M. Ataman, E.A. Boucher, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 20, 1585 (1982)
- [60] G.N. Arkhipovich, S.A. Dubrovskii, K.S. Kazanskii, N.V. Ptitsina, Eur. Polym. J., 18, 569 (1982)
- [61] H. Awano, K. Ono, K. Murakami, Bull. Chem. Soc. Jap., 55, 2525 (1982), 55, 2530 (1982)
- [62] H.J. Buschmann, Z. Phys. Chem., 139, 113 (1984)
- [63] H.J. Buschmann, Tetrahedron, 4, 2039 (1985)
- [64] H.J. Buschmann, Makromol. Chem., 187, 423 (1986)
- [65] Diplomarbeit Th. Wieser, Ludwig-Maximilians-Universität, München, z. Zt. noch in Arbeit
- [66] A. Weiß, persönliche Mitteilung

- [67] Hollemann-Wiberg, "Lehrbuch der anorganischen Chemie", de Gruyter, 1985
- [68] H.J. Neumann, M.D. Nabavizadeh, B. Obah, S. Tunc, in DGMK-Forschungsbericht 164-2, Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie, 1978
- [69] M. Rieckmann, Erdöl-Erdgas-Z., 91, 348 (1975)
- [70] V. Martin, J. Klein, Erdöl-Erdgas-Z., 95, 164 (1979)
- [71] T. Matthews, Chemtech, 1980, 756
- [72] R.G. Larson, H.T. Davis, L.E. Scriven, J. Petr. Technol., 1982, 243
- [73] H.J. Neumann, B. Paczynska-Lahme, B. Obah, Erdöl-Erdgas-Z., 98, 96 (1982)
- [74] K. Kosswig, Chemie in unserer Zeit, 18, 87 (1984)
- [75] M.H. Akstinat, Tenside Det., 14, 57 (1977)
- [76] M.H. Akstinat, Tenside Det., 17, 1 (1980)
- [77] K. Oppenländer, M.H. Akstinat, H. Murtada, Tenside Det., 17, 57 (1980)
- [78] H.J. Neumann, D. Panzer, M. Mossadegh-Pour, in DGMK-Forschungsbericht 164, 1978
- [79] G. Pusch, H. Kraft, W. Schuhbauer, in DGMK-Forschungsbericht 164-2, 1978
- [80] G. Pusch et. al., in DGMK-Forschungsbericht 295-1 und 295-2, 1985
- [81] H. Beckmann, M. Özerler, Th. Steinberg, W. Tauber, in DGMK-Forschungsbericht 164-2, 1982
- [82] G. Pusch et. al., in DGMK-Forschungsbericht 295-3, 1985
- [83] Produktinformationen Firma Mandt, Wunsiedel
- [84] H.P. Boehm, W. Gromes, Angew. Ch. 71, 65 (1959)

- [85] G. Huber, Universität Bayreuth, persönl. Mitteilung
- [86] V.W. Reid, G.F. Longman, E. Heinerth, Tenside Det., 4, 292 (1967), 5, 90 (1968)
- [87] M. Ahel, W. Giger, Anal. Chem. 57, 2484 (1984)

F. ANHANG

I. Untersuchungen zur Kolloidchemie polymerstabilisierter Montmorillonitdispersionen

In den folgenden Abschnitten sind die Zahlenwerte der UV-Eichkurven der hergestellten Polyethylenglykolpyridiniumsalze tabelliert. Die UV-Spektren wurden im Bereich zwischen 240 und 330 nm aufgenommen und wie auf Seite 61 beschrieben graphisch ausgewertet. Hierbei wurde wie bereits erwähnt mit einer schrägen Basislinie gearbeitet. Um die realen Extinktionswerte zu erhalten, müssen die "Extinktions"-werte der folgenden Tabellen mit dem Faktor 1,16 multipliziert werden. Für die Berechnung der auf Seite 62 bzw. 63 aufgeführten Ausgleichsgeraden wurden die Meßpunkte mit einer "Extinktion" zwischen 0 und 1,2 Einheiten verwendet.

1. UV-Eichkurve von $\text{Me}(\text{EO})_3\text{PyMes}$ (Ansatz 30)

Konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	"Extinktion"
2,58	0,109
6,33	0,267
12,80	0,539
19,00	0,805
25,32	1,068
31,82	1,340
37,96	1,592
50,58	2,083
63,34	2,604

2. UV-Eichkurve von $\text{Me(EO)}_{7,6}\text{PyMes}$ (Ansatz 42)

Konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	"Extinktion"
2,11	0,080
5,17	0,208
10,20	0,410
14,80	0,592
20,45	0,821
24,55	0,980
30,73	1,228
40,84	1,616
51,09	1,992
61,24	2,320
81,70	2,736

3. UV-Eichkurve von $\text{Me(EO)}_{12}\text{PyMes}$ (Ansatz V9)

Konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	"Extinktion"
14,17	0,346
21,26	0,519
28,35	0,685
42,50	1,042

4. UV-Eichkurve von $\text{Me(EO)}_{16,6}\text{PyMes}$ (Ansatz 29)

Konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	"Extinktion"
2,37	0,108
5,76	0,260
11,64	0,524
17,30	0,774
23,05	1,032
45,41	1,995
68,92	2,731

II. Untersuchungen zur Adsorption von Tensiden an Mineralien erdölführender Schichten

In den folgenden Kapiteln sind die UV-Eichkurven von Arkopal N130, Arkopal N130 Sulfonat (technisches und aufgereinigtes Produkt) sowie von aufgereinigtem Arkopal N090 Sulfonat und Sapogenat T180 Sulfonat aufgeführt. Die UV-Spektren wurden im Bereich zwischen 320 und 240 nm aufgenommen und wie bereits auf Seite 61 beschrieben graphisch ausgewertet. Für die Berechnung der Ausgleichsgeraden für Konzentrationen über der "Abknickkonzentration" (siehe Seite 203) wurden die mit "*" gekennzeichneten Werte verwendet; die UV-Eichgerade für Konzentrationen unterhalb der "Abknickkonzentration" wurde graphisch aus der Auftragung (Konzentration gegen "Extinktion") ermittelt. Die Korrelationskoeffizienten der rechnerisch ermittelten Regressionsgeraden sind in sämtlichen Fällen besser als 0,999.

Weiterhin sind in den folgenden Abschnitten die Zahlenwerte der gemessenen Adsorptionsisothermen tabelliert. Das Volumen der Tensidlösung betrug in sämtlichen Fällen 100 ml. Soweit nicht anders angegeben, wurden jeweils 10,0 g Mineral eingewogen.

1. Adsorption von nichtionischem Arkopal N130 (mittl. Molekulargew. 793 g/mol)

1.1. Lösungen in bidestilliertem Wasser

1.1.1. UV-Eichkurve

Konzentration [μmol/100ml]	"Extinktion"
0,86	0,016
1,44	0,021
1,94	0,024
2,91	0,034
3,83	0,050
3,91	0,054
5,80	0,076
6,55	0,090
7,59	0,104
9,87	0,138 *
10,38	0,149 *
13,47	0,190 *
16,77	0,244 *
18,37	0,271 *
33,18	0,501 *
51,07	0,782 *
85,38	1,316
100,91	1,558
128,14	1,962
164,65	2,448

Regressionsgerade:

"Extinktion" > 0,105

$$\text{Konz. } [\mu\text{mol}/100\text{ml}] = 63,994 * \text{"Extinktion"} + 1,14846$$

"Extinktion" < 0,105

$$\text{Konz } [\mu\text{mol}/100\text{ml}] = 74,5 * \text{"Extinktion"}$$

1.1.2. Adsorptionsisothermen

1.1.2.1. Quarz, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
0,78	0,57	0,21
2,00	1,32	0,68
3,49	2,38	1,10
6,64	4,57	2,06
12,24	8,12	4,12
18,58	14,18	4,40
38,13	33,01	5,12

1.1.2.2. Quarz, 62 Grad Celsius

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
1,47	0,48	0,99
2,60	1,64	0,97
6,83	5,66	1,17
13,88	12,92	0,96
28,68	27,51	1,17

1.1.2.3. Anorthit, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
2,71	1,61	0,11
5,30	3,05	2,25
11,40	6,03	5,37
17,61	11,13	6,48
22,31	15,23	7,08
38,30	31,71	6,59

1.1.2.4. Anorthit, 62 Grad Celsius

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
1,50	0,00	1,50
2,66	0,00	2,66
7,07	3,87	3,19
13,16	6,56	6,60
28,46	20,15	8,30

1.1.2.5. Kalifeldspat, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
0,82	0,30	0,52
2,18	0,75	1,43
4,15	2,03	2,11
6,82	4,02	2,80
11,57	8,34	3,22
18,46	14,52	3,94
37,77	32,77	5,00

1.1.2.6. Kalifeldspat, 62 Grad Celsius

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
1,51	0,00	1,51
2,95	0,00	2,95
5,83	2,98	2,85
14,43	10,94	3,49
29,04	24,19	4,85

1.1.2.7. Kalkspat, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
0,33	0,30	0,03
2,73	1,88	0,86
5,11	3,13	1,98
8,79	5,22	3,57
12,86	7,96	4,91
21,82	16,76	5,06

1.1.2.8. Kalkspat, 62 Grad Celsius

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
1,20	0,79	0,41
2,38	1,59	0,78
4,79	3,37	1,43
9,21	5,66	3,55
11,44	6,72	4,72
23,11	17,79	5,32

1.1.2.9. Kalkspat, 90 Grad Celsius

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
1,60	1,00	0,60
3,08	1,31	1,77
6,98	4,16	2,82
17,72	9,85	7,87
23,48	11,32	12,16

1.1.2.10. Dolomit, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
0,92	0,63	0,29
1,76	1,34	0,42
3,54	2,53	1,01
7,05	5,54	1,51
14,24	13,05	1,18
28,17	27,00	1,17
36,48	35,07	1,41

1.1.2.11. Dolomit, 62 Grad Celsius

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
1,00	0,63	0,37
2,90	1,94	0,97
5,84	3,55	2,29
11,34	6,35	4,99
17,15	12,54	4,61
23,55	17,66	5,89

1.1.2.12. Dolomit, 90 Grad Celsius

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
4,34	0,22	4,11
7,12	0,22	6,90
11,05	0,52	10,53
16,47	2,76	13,71
25,63	4,62	21,02

1.1.2.13. Kaolinit, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
3,52	0,00	3,52
9,74	1,22	8,52
18,62	2,76	15,86
30,78	6,29	24,49
57,44	10,62	46,82
78,45	22,24	56,21

1.2. DGMK-Modellsalzlösung 50 g/l

1.2.1. UV-Eichkurve

Konzentration [μmol/100ml]	"Extinktion"
0,62	0,010
1,65	0,023
3,22	0,046
6,10	0,089 *
9,53	0,143 *
13,25	0,203 *
15,83	0,246 *
19,62	0,305 *
23,10	0,362 *
31,80	0,496 *

Regressionsgerade:

"Extinktion" > 0,08

$$\text{Konz. } [\mu\text{mol}/100\text{ml}] = 62,276 * \text{"Extinktion"} + 0,57302$$

"Extinktion" < 0,08

$$\text{Konz. } [\mu\text{mol}/100\text{ml}] = 69,93 * \text{"Extinktion"}$$

1.2.2. Adsorptionsisothermen

1.2.2.1. Quarz, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [μmol/100ml]	Gleichgewichts- konzentration [μmol/100ml]	adsorbierte Menge [μmol/10g]
0,88	0,57	0,31
2,03	1,26	0,77
4,13	2,31	1,82
6,87	3,01	3,86
12,06	5,04	7,02
16,80	8,54	8,26

1.2.2.2. Anorthit, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
1,48	0,74	0,74
2,49	1,23	1,26
4,08	1,90	2,17
6,65	2,67	3,97
11,97	4,61	7,37
15,01	7,11	7,90

1.2.2.3. Kalifeldspat, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
2,38	0,63	1,75
4,35	1,54	2,81
6,80	2,45	4,35
14,97	9,91	5,06

1.2.2.4. Kalkspat, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
1,33	0,53	0,80
2,20	0,98	1,22
3,27	1,48	1,79
6,95	2,94	4,01
11,06	5,68	5,37
16,32	10,89	5,44

1.2.2.5. Kalkspat, 62 Grad Celsius

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
0,96	0,43	0,52
1,80	0,81	0,99
2,74	1,28	1,46
5,73	1,75	3,98
10,18	3,15	7,03
15,68	6,07	9,62

1.2.2.6. Dolomit, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
0,83	0,49	0,34
2,15	1,43	0,72
3,32	2,31	1,01
6,55	5,94	0,62
11,00	10,23	0,76
15,86	15,08	0,78

1.2.2.7. Dolomit, 62 Grad Celsius

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
1,24	0,77	0,47
2,03	1,30	0,72
3,77	2,31	1,46
7,96	6,25	1,70
12,36	11,22	1,14
17,09	16,17	0,93

1.3. DGMK-Modellsalzlösung 150 g/l

1.3.1. UV-Eichkurve

Konzentration [μmol/100ml]	"Extinktion"	
1,77	0,023	
3,12	0,044	*
4,99	0,076	*
6,41	0,095	*
8,35	0,124	*
9,11	0,136	*
11,12	0,169	*
13,94	0,209	*
15,87	0,259	*
23,95	0,361	*
44,03	0,664	*
62,23	0,936	

Regressionsgerade:

$$\text{Konz. } [\mu\text{mol}/100\text{ml}] = 66,036 * \text{"Extinktion"}$$

1.3.2. Adsorptionsisothermen

1.3.2.1. Quarz, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [μmol/100ml]	Gleichgewichts- konzentration [μmol/100ml]	adsorbierte Menge [μmol/10g]
0,64	0,14	0,50
1,58	0,39	1,19
3,05	0,63	2,42
5,77	1,02	4,75
13,65	2,14	11,51
16,74	3,96	12,79
61,13	44,34	16,79

1.3.2.2. Anorthit, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
0,85	0,07	0,78
1,86	0,21	1,65
4,21	0,53	3,69
8,34	0,99	7,35
12,90	1,58	11,32
15,53	1,89	13,64
61,42	38,11	23,31

1.3.2.3. Kalkspat, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
0,90	0,11	0,79
1,55	0,21	1,34
3,35	0,52	2,84
5,59	0,91	4,68
9,74	2,07	7,67
17,49	9,54	7,94
59,25	50,24	9,01

1.3.2.4. Dolomit, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
0,64	0,18	0,46
1,60	0,67	0,92
2,98	2,28	0,70
5,65	5,36	0,29

1.4. DGMK-Modellsalzlösung 200 g/l

1.4.1. UV-Eichkurve

Konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	"Extinktion"	
1,58	0,025	
3,45	0,055	*
5,22	0,083	*
6,52	0,100	*
7,71	0,120	*
9,14	0,141	*
10,57	0,163	*
13,69	0,211	*
15,56	0,240	*
21,97	0,337	*
41,63	0,638	*
60,11	0,918	

Regressionsgerade:

$$\text{Konz. } [\mu\text{mol}/100\text{ml}] = 65,576 \cdot \text{"Extinktion"}$$

1.4.2. Adsorptionsisothermen

1.4.2.1. Quarz, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
1,95	0,27	1,68
3,87	0,81	3,06
7,08	1,02	6,07
13,13	1,65	11,48
22,96	5,32	17,64
59,68	38,31	21,37

1.4.2.2. Anorthit, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [μmol/100ml]	Gleichgewichts- konzentration [μmol/100ml]	adsorbierte Menge [μmol/10g]
1,61	0,07	1,54
4,00	0,28	3,72
15,49	1,44	14,05
22,98	1,72	21,26
59,98	25,42	34,56

1.4.2.3. Kalifeldspat, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [μmol/100ml]	Gleichgewichts- konzentration [μmol/100ml]	adsorbierte Menge [μmol/10g]
1,47	0,20	1,27
3,58	0,43	3,15
7,83	1,12	6,71
14,41	7,37	7,04
22,54	15,74	6,80
59,96	52,12	7,84

1.4.2.4. Kalkspat, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [μmol/100ml]	Gleichgewichts- konzentration [μmol/100ml]	adsorbierte Menge [μmol/10g]
1,89	0,21	1,68
3,90	0,43	3,46
7,13	0,90	6,23
14,80	5,17	9,63
22,10	11,92	10,18
59,80	48,01	11,79

1.4.2.5. Kalkspat, 62 Grad Celsius

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
1,43	0,00	1,43
3,10	0,00	3,10
16,74	0,00	16,74
27,88	0,00	27,88
43,68	4,06	39,62

1.4.2.6. Dolomit, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
1,81	0,92	0,89
3,91	3,30	0,61
7,28	7,13	0,15

1.4.2.7. Dolomit, 62 Grad Celsius

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
3,21	0,32	2,89
5,90	0,60	5,31
14,50	1,25	13,25
22,35	1,83	20,52
39,42	3,19	36,23

2. Adsorption von Alkylphenolpolyglykoethersulfonaten

2.1. Adsorption von Arkopal N130 Sulfonat (techn. Produkt)

Daten von techn. Arkopal N130 Sulfonat (Lieferzustand):

Gehalt der Lösung an Aniontensid: 0,307 mmol/ml Lösung
Gehalt der Lösung an Gesamttensid: 0,424 mmol/ml Lösung
Sulfonierungsgrad: 72,4%
Mittleres Molekulargewicht des Aniontensids: 879 g/mol
Mittleres Molekulargewicht des nichtion. Tensids: 793 g/mol
Mittleres Molekulargewicht der Mischung: 855 g/mol

2.1.1. Lösung in bidestilliertem Wasser

2.1.1.1. UV-Eichkurve

Konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	"Extinktion"
1,62	0,022
3,43	0,046
5,76	0,077
7,28	0,098
9,63	0,130
13,05	0,175
13,47	0,181
15,61	0,210
18,73	0,252
22,77	0,306 *
29,57	0,398 *
38,96	0,526 *
46,24	0,614 *
51,04	0,694 *
53,14	0,720 *
75,19	1,025 *
120,1	1,652
128,0	1,77
148,5	2,04
232,9	2,84

Regressionsgerade:

"Extinktion" > 0,360

$$\text{Konz. } [\mu\text{mol}/100\text{ml}] = 66,322 \cdot \text{"Extinktion"} + 1,112$$

"Extinktion" < 0,360

$$\text{Konz. } [\mu\text{mol}/100\text{ml}] = 68,49 \cdot \text{"Extinktion"}$$

2.1.1.2. Adsorptionsisothermen

2.1.1.2.1. Quarz, Raumtemperatur

a) Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
2,70	1,93	0,77
5,72	4,45	1,27
10,75	9,25	1,50
22,18	20,16	2,02
43,12	40,93	2,19
84,02	81,49	2,53

b) Aniontensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
1,96	1,54	0,42
4,14	3,63	0,51
7,78	7,09	0,69
16,06	15,31	0,75
31,22	30,82	0,41
60,85	60,60	0,25

2.1.1.2.1. Quarz, 62 Grad Celsius

a) Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
2,76	1,51	1,25
5,49	3,56	1,93
11,29	7,40	3,89
21,06	17,01	4,04
60,02	55,23	4,79

b) Anionensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
2,00	1,44	0,66
3,98	3,11	0,87
8,18	6,93	1,25
15,25	14,26	0,99

2.1.1.2.3. Anorthit, Raumtemperatur

a) Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
2,84	1,95	0,89
7,90	5,82	2,08
15,71	12,85	2,86
26,27	22,53	3,74
45,89	42,23	3,66
73,48	69,16	4,33

b) Aniontensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
2,05	1,67	0,38
5,72	5,00	0,72
11,38	10,45	0,93
19,02	17,98	1,04
33,23	32,55	0,68
53,21	52,34	0,87

2.1.1.2.4. Anorthit, 62 Grad Celsius, Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
5,84	4,52	1,32
14,63	12,33	2,30
27,00	24,52	2,48
45,62	42,50	3,12
74,98	71,15	3,83
99,63	96,62	3,02

2.1.1.2.5. Anorthit, 90 Grad Celsius, Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
4,24	3,63	0,61
8,30	7,12	1,18
21,22	19,73	1,50

2.1.1.2.6. Kalkspat, Raumtemperatur

a) Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
2,13	0,31	1,82
5,26	3,42	1,84
12,42	8,11	4,31
27,13	17,30	9,83
54,93	43,02	11,91
67,95	56,12	11,83

b) Aniontensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
1,60	1,30	0,30
3,81	3,00	0,81
9,03	7,31	1,72
19,71	16,41	3,30
39,82	34,52	5,30
49,24	44,11	5,13

2.1.1.2.7. Kalkspat, 62 Grad Celsius

a) Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
4,27	3,36	0,91
8,17	5,45	2,72
14,17	9,62	4,65
27,93	18,38	9,65
47,42	37,59	9,83
74,63	64,78	9,85

b) Aniontensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
3,09	2,55	0,54
5,91	4,84	1,07
10,26	8,13	2,13
20,23	16,48	3,75
34,34	29,91	4,43
54,04	49,76	4,28

2.1.1.2.8. Kalkspat, 90 Grad Celsius

a) Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
5,49	4,00	1,49
10,90	6,96	3,94
22,40	14,79	7,61
73,86	67,70	6,16
94,61	86,11	8,50

b) Aniontensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
3,97	3,63	0,35
7,89	6,56	1,33
16,22	13,66	2,56
53,48	582,81	0,67

2.1.1.2.9. Dolomit, Raumtemperatur

a) Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
2,58	1,78	0,80
5,46	3,73	1,73
10,39	7,15	3,24
19,66	12,58	7,08
33,84	25,78	8,05
67,96	59,61	8,35

b) Aniontensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
1,87	1,40	0,47
3,95	3,08	0,87
7,53	6,10	1,42
14,24	11,17	3,06
24,50	20,41	4,09
49,21	45,09	4,12

2.1.1.2.10. Dolomit, 62 Grad Celsius

a) Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
2,69	0,27	2,42
5,77	0,52	5,25
12,47	3,70	8,77
23,49	11,30	12,19
33,55	17,42	16,12
56,44	35,87	20,57

b) Aniontensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
1,95	0,13	1,82
4,18	0,49	3,69
9,03	3,63	5,40
17,01	11,00	6,01
24,29	17,10	7,19
40,87	32,06	8,81

2.1.1.2.11. Dolomit, 90 Grad Celsius

a) Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
6,22	0,62	5,60
20,08	7,19	12,88
45,91	22,19	23,72
67,95	33,53	34,42
96,31	58,41	37,90

b) Aniontensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
4,50	0,46	4,04
14,54	7,45	7,09
33,25	22,50	10,75
49,21	34,51	14,70
69,75	53,70	16,04

2.1.1.2.12. Kaolinit, Raumtemperatur

a) Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
5,05	0,14	4,91
8,67	2,67	6,00
14,90	6,30	8,60
19,78	8,56	11,22
39,41	18,36	21,05
70,00	38,12	31,88
98,93	67,17	31,76
126,03	99,27	26,76
143,54	107,23	36,31
196,73	161,08	35,65

b) Aniontensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
3,66	1,94	1,72
6,28	3,46	2,82
10,79	6,61	4,18
14,32	8,92	5,40
28,54	18,96	9,58
50,69	36,48	14,22
71,64	56,36	15,28
91,26	76,34	14,92

2.1.1.2.13. Kaolinit, 62 Grad Celsius, Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
36,00	18,22	17,77
57,58	31,36	26,23
78,88	43,69	35,19
122,08	95,02	27,06
161,67	134,02	27,15

2.1.1.2.14. Kaolinit, 90 Grad Celsius, Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
31,59	17,81	13,78
65,09	44,49	20,60
80,22	55,76	24,45
119,52	95,56	23,97
169,07	143,97	25,10

2.1.2. DGMK-Modellsalzlösung 50 g/l

2.1.2.1. UV-Eichkurve

Konzentration [μmol/100ml]	"Extinktion"
2,81	0,042
6,04	0,091 *
10,15	0,158 *
12,20	0,193 *
16,47	0,261 *
21,29	0,341 *
30,18	0,488 *
55,44	0,900

Regressionsgerade:

"Extinktion" > 0,10

$$\text{Konz. } [\mu\text{mol}/100\text{ml}] = 60,585 \cdot \text{"Extinktion"} + 0,621$$

"Extinktion" < 0,10

$$\text{Konz. } [\mu\text{mol}/100\text{ml}] = 66,22 \cdot \text{"Extinktion"}$$

2.1.2.2. Adsorptionsisothermen

2.1.2.2.1. Quarz, Raumtemperatur, Gesamttensid

Anfangs- konzentration [μmol/100ml]	Gleichgewichts- konzentration [μmol/100ml]	adsorbierte Menge [μmol/10g]
4,06	2,37	1,69
6,61	3,46	3,15
11,60	6,65	4,95
19,30	12,07	7,22
33,80	23,62	10,18
45,90	34,19	11,72

2.1.2.2.2. Anorthit, Raumtemperatur, Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
4,25	2,19	2,06
8,20	4,34	3,86
13,20	9,46	3,74
23,10	17,34	5,76
40,00	32,46	7,54
57,00	48,00	9,00

2.1.2.2.3. Kalkspat, Raumtemperatur, Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
5,80	2,72	3,08
12,50	6,81	5,69
18,40	11,14	7,26
30,00	21,46	8,54
39,90	30,55	9,35
60,60	49,09	11,51

2.1.2.2.4. Dolomit, Raumtemperatur, Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
3,30	2,08	1,22
6,60	4,44	2,16
13,50	10,95	2,55
31,50	27,22	4,28
57,00	50,01	6,99

2.1.3. DGMK-Modellsalzlösung 150 g/l

2.1.3.1. UV-Eichkurve

Konzentration [μmol/100ml]	"Extinktion"
1,63	0,023
2,90	0,045
4,36	0,071
6,18	0,111 *
7,35	0,122 *
8,76	0,147 *
9,92	0,167 *
10,99	0,186 *
17,35	0,294 *
25,38	0,431 *
51,65	0,874 *
83,83	1,412

Regressionsgerade:

$$\text{"Extinktion"} > 0,025$$

$$\text{Konz. [μmol/100ml]} = 58,60 \cdot \text{"Extinktion"} + 0,101$$

$$\text{"Extinktion"} < 0,025$$

$$\text{Konz. [μmol/100ml]} = 66,22 \cdot \text{"Extinktion"}$$

2.1.3.2. Adsorptionsisothermen

2.1.3.2.1. Quarz, Raumtemperatur, Gesamttensid

Anfangs- konzentration [μmol/100ml]	Gleichgewichts- konzentration [μmol/100ml]	adsorbierte Menge [μmol/10g]
5,60	0,61	4,99
13,20	1,72	11,48
22,80	12,06	10,74
44,20	32,49	11,71
83,30	68,40	14,90

2.1.3.2.2. Anorthit, Raumtemperatur, Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
5,40	0,68	4,72
10,70	1,03	9,67
21,40	8,70	12,70
41,20	28,04	13,16
88,20	72,29	15,91

2.1.3.2.3. Kalifeldspat, Raumtemperatur, Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
4,43	0,55	3,88
12,26	6,08	6,18
21,53	15,41	6,12
42,02	35,37	6,65
83,53	74,10	9,43

2.1.3.2.4. Kalkspat, Raumtemperatur, Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
5,87	0,63	5,24
14,11	4,36	9,74
25,75	15,57	10,18
45,84	33,97	11,87
84,77	71,59	12,18

2.1.3.2.5. Dolomit, Raumtemperatur, Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
5,90	2,80	3,10
11,50	8,49	3,01
21,90	18,71	3,19
45,40	41,54	3,86
77,60	72,57	5,03

2.1.3.2.5. Kaolinit, Raumtemperatur, Gesamttensid

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
23,30	1,19	22,11
44,60	2,78	41,82
78,60	46,28	32,30

2.2. Adsorption von aufgereinigten Alkylphenolpolyglykoethersulfonaten

2.2.1. aufgereinigtes Arkopal N090 Sulfonat (703 g/mol)

2.2.1.1. UV-Eichkurve

Konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	"Extinktion"
1,42	0,018
3,15	0,038
4,61	0,057
6,04	0,075
8,68	0,106
11,92	0,148
14,50	0,179
17,50	0,216
22,85	0,284
31,0	0,386

Regressionsgerade:

$$\text{Konz. } [\mu\text{mol}/100\text{ml}] = 80,1 \cdot \text{"Extinktion"}$$

2.2.1.2. Adsorptionsisothermen

2.2.1.2.1. Quarz, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
1,81	1,67	0,14
4,52	4,03	0,49
9,46	8,14	1,32
19,98	18,15	1,83
29,81	27,67	2,14
66,86	66,70	0,16

2.2.1.2.2. Anorthit, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
1,63	1,23	0,40
4,34	3,54	0,80
9,49	8,15	1,34
19,16	16,35	2,81
29,86	25,79	4,17
68,24	63,44	4,80

2.2.1.2.3. Kalifeldspat, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
1,51	1,30	0,21
4,96	4,28	0,68
9,51	8,31	1,20
16,35	14,28	2,07
30,34	26,75	3,59
68,24	63,76	4,48

2.2.1.2.4. Kaolinit, Raumtemperatur, Mineraleinwaage 1,00 g

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/\text{g}$]
3,48	2,76	0,72
8,75	6,89	1,86
17,02	13,85	3,17
33,64	28,52	5,12
67,52	61,20	6,32

2.2.1.2.5. Montmorillonit, Raumtemperatur, Mineraleinwaage 100 mg

Anfangs- konzentration [μmol/100ml]	Gleichgewichts- konzentration [μmol/100ml]	adsorbierte Menge [μmol/100mg]
1,86	1,21	0,65
3,48	2,03	1,45
8,75	5,02	3,73
17,02	11,99	5,03
33,64	24,83	8,81
67,52	55,91	11,61

2.2.2. aufgereinigtes Arkopal N130 Sulfonat (879 g/mol)

2.2.2.1. UV-Eichkurve

Konzentration [μmol/100ml]	"Extinktion"
5,15	0,069
11,63	0,154
16,85	0,223
21,48	0,284

Gerade:

$$\text{Konz. } [\mu\text{mol}/100\text{ml}] = 75,00 \cdot \text{"Extinktion"}$$

2.2.2.2. Adsorptionsisothermen

2.2.2.2.1. Quarz, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
0,79	0,68	0,11
2,46	2,14	0,32
5,69	4,85	0,84
10,24	9,27	0,97
16,69	15,38	1,31
53,77	53,01	0,77

2.2.2.2.2. Anorthit, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
1,02	1,09	---
2,62	2,10	0,50
5,85	4,73	1,12
9,56	7,91	1,65
16,63	14,37	2,26
53,77	51,15	2,62

2.2.2.2.3. Kalifeldspat, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
0,83	0,77	0,06
5,62	4,76	0,86
10,03	8,74	1,29
16,05	14,03	2,02
53,77	50,77	3,00

2.2.2.2.4. Kaolinit, Raumtemperatur, Mineraleinwaage 1,00 g

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/\text{g}$]
1,88	1,50	0,38
3,23	2,55	0,68
7,13	5,62	1,51
13,80	11,18	2,62
27,38	22,58	4,80
53,85	47,85	6,00

2.2.2.2.5. Montmorillonit, Raumtemperatur, Mineraleinwaage 100mg

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/100\text{mg}$]
1,88	0,90	0,98
3,23	1,35	1,88
7,13	3,45	3,68
13,80	7,58	6,22
27,38	18,15	9,23
53,85	40,42	13,43

2.2.3. Aufgereinigtes Sapogenat T180 Sulfonat (1141g/mol)

2.2.3.1. UV-Eichkurve

Konzentration [μmol/100ml]	"Extinktion"
1,11	0,007
2,25	0,013
3,34	0,020
4,45	0,026
5,54	0,032
6,71	0,038
8,61	0,049
12,71	0,072
17,40	0,099
21,82	0,122
32,73	0,184
54,07	0,302
66,16	0,373
78,11	0,441
84,84	0,474
98,22	0,551
102,6	0,577
110,7	0,625

Regressionsgerade (sämtliche Werte):

$$\text{Konz. } [\mu\text{mol}/100\text{ml}] = 178,08 \cdot \text{"Extinktion"} - 0,096$$

2.2.3.2. Adsorptionsisothermen

2.2.3.2.1. Quarz, Raumtemperatur

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/10\text{g}$]
1,29	1,07	0,22
2,36	2,14	0,22
5,39	5,12	0,27
10,09	10,37	0,32
21,26	20,46	0,80
42,42	41,13	1,29

2.2.3.2.2. Kaolinit, Raumtemperatur, Mineraleinwaage 1,00 g

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/\text{g}$]
1,29	1,02	0,27
2,36	1,74	0,62
5,39	4,67	0,72
10,69	9,71	0,98
21,26	19,76	1,50
41,42	40,28	2,14

2.2.3.2.3. Montmorillonit, Raumtemperatur, Mineraleinwaage 100 mg

Anfangs- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	Gleichgewichts- konzentration [$\mu\text{mol}/100\text{ml}$]	adsorbierte Menge [$\mu\text{mol}/100\text{mg}$]
1,29	0,27	1,02
2,36	0,40	1,96
5,39	1,42	3,97
10,69	4,69	6,10
21,26	12,81	8,45
42,42	32,85	9,57

LEBENS LAUF

14.01.1959	geboren im Marktoberdorf (Lkr. Ostallgäu)
1964 - 1968	Besuch der Volksschule in Marktoberdorf
1968 - 1977	Besuch des math.-nat. Peter-Dörfler-Gymnasiums in Marktoberdorf
24.06.1977	Zeugnis der allgemeinen Hochschulreife
WS 1977/78	Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität München
08.05.1980	Diplom-Vorprüfung
18.11.1982	Diplom-Hauptprüfung
Jan. 1983 bis Jan. 1984	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Armin Weiß am Institut für anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München
15.07.1983	Heirat mit Leonore Schwendner
März 1984	Beginn der Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. Armin Weiß
März 1984 bis Juli 1988	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für anorganische Chemie der Universität München
18.11.1985	Geburt des Sohnes Johannes

